

TNO-rapport

R 91/282

**EMISSIES VAN KOOLWATERSTOFFEN,
STIKSTOFOXIDEN EN ZWAVELDIOXIDE IN
HET RIJNMONDGEBIED, BEREKEND UIT
VLIEGTUIGMETINGEN, EN DE GEVOLGEN
ERVAN OP OXIDANTVORMING**

Auteurs : M.G.M. Roemer
H.L.M. Verhagen
H.S.M.A. Diederer

Met medewerking van : Geosens B.V.
G.M. Meijer
A.W. Hoogeveen
R.M. Hoefnagel
F.C.G.M. Langelaan

Datum : 1 november 1991

Opdrachtnr. : 13825

Alle rechten voorbehouden.

Niets uit deze uitgave mag worden
vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt
door middel van druk, fotokopie, microfilm
of op welke andere wijze dan ook, zonder
voorafgaande toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd
uitgebracht, wordt voor de rechten en
verplichtingen van opdrachtgever en
opdrachtnemer verwezen naar de
'Algemene Voorwaarden voor Onderzoeks-
opdrachten aan TNO', dan wel de
betreffende terzake tussen partijen
gesloten overeenkomst.

Het ter inzage geven van het TNO-rapport
aan direct belanghebbenden is toegestaan.

© TNO

Opdrachtgever : Ministerie van
Volkshuisvesting,
Ruimtelijke Ordening
en Milieubeheer
(VROM),
Directie Lucht

INHOUD

	pag.
SAMENVATTING	4
SUMMARY	7
1. INLEIDING	10
2. GEREGISTREERDE EMISSIES IN HET RIJNMONDGEBIED	12
3. BEREKENING VAN EMISSIES UIT VLIEGTUIGMETINGEN	16
3.1 Principe	16
3.2 Apparatuur	18
3.3 Meetstrategie	18
3.4 Praktische problemen	20
3.5 Foutenmarges	21
4. RESULTATEN VAN VLIEGTUIGMETINGEN	24
4.1 Fenomenologische beschrijving van de vluchten	24
4.2 Emissieberekeningen	31
4.3 Foutenmarges	34
4.4 Vergelijking met emissieregistratie-gegevens	35
5. BESCHRIJVING VAN HET FOTOCHEMISCHE MODEL	39
5.1 Meteorologie	39
5.2 Chemie	42
5.3 Emissies	43
5.4 Initialisatie	43
5.5 Beperkingen	45
5.6 Modelberekeningen	46

INHOUD (vervolg)

	pag.
6. RESULTATEN VAN MODELBEREKENINGEN	48
6.1 Koolwaterstoffen, NO _x en SO ₂	48
6.2 Oxidant	49
6.2.1 Modelberekeningen	49
6.2.2 Koolwaterstof/NO _x -verhouding	50
6.2.3 Gemeten oxidant	52
6.3 PAN en HCHO	53
6.4 Effectiviteit van emissiereducties	54
7. CONCLUSIES	57
8. REFERENTIES	59

APPENDIX A APPARATUUR

APPENDIX B MEETGEGEVENS (FIGUREN EN TABELLEN)

APPENDIX C RESULTATEN VAN MODELBEREKENINGEN
(FIGUREN)

APPENDIX D VERSLAG DISCUSSIEBIJEENKOMST (16-11-1990)
NAAR AANLEIDING VAN HET CONCEPTRAPPORT
(R90/114) EN ENKELE REACTIES OP HET VERSLAG

SAMENVATTING

In opdracht met het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Directie Lucht zijn de emissies van koolwaterstoffen, stikstofoxiden en zwaveldioxide in het Rijnmondgebied onderzocht door middel van metingen vanuit vliegtuigen. De berekende emissies zijn vergeleken met de jaargemiddelde emissies in het Rijnmondgebied uit de Emissieregistratie. De berekende emissies zijn gebruikt in een fotochemisch model om de vorming van oxidant, ozon en andere fotochemische volgprodukten te bestuderen. Nagegaan is wat het effect van emissiereducerende maatregelen is op korte afstand van het Rijnmondgebied.

Ten behoeve van dit onderzoek is door TNO apparatuur ontwikkeld om koolwaterstofmonsters te nemen vanuit vliegtuigen. Om de lagere (C_2 - C_5) koolwaterstoffen te meten werd lucht aangezogen in glazen cylinders. Voor de hogere koolwaterstoffen (C_6 - C_{16}) en aldehyden werd gebruik gemaakt van adsorptietechnieken; lucht werd door met tenax, actieve kool en molsieve (moleculaire zeef) gevulde buizen gevoerd.

In een vliegtuig van Geosens B.V. zijn zeven vluchten rondom het Rijnmondgebied uitgevoerd. Twee vluchten betroffen typische zomersituaties met verhoogde oxidantconcentraties. De overige vluchten zijn in de herfst en winter uitgevoerd.

Uit het onderzoek kwam naar voren dat de methode van meten voor de lagere koolwaterstoffen goed bruikbaar is. De concentraties in de menglaag zijn in het algemeen duidelijk hoger dan de detectiegrens. Onder goede meetomstandigheden - goede verticale menging en een gematigde windsnelheid zijn de belangrijkste criteria - bleek de reproduceerbaarheid bij het doen van dubbelmetingen acceptabel.

De bemonstering op tenax, kool en molsieve van de hoogmoleculaire componenten leverde in veel mindere mate bruikbare resultaten op. De oorzaak hiervoor ligt deels bij de lage concentraties in de buitenlucht van de zeer reactieve stoffen in combinatie met de onvermijdelijk korte monstertijden. Het is niet onmogelijk dat de kwetsbaarheid van het monsternemingssysteem voor storingen en vervuiling een rol gespeeld heeft.

De metingen tonen aan dat de concentraties van koolwaterstoffen, NO_x en SO_2 benedenwinds van het Rijnmondgebied significant hoger zijn dan bovenwinds van het Rijnmondgebied.

De uit de concentratieprofielen berekende gemiddelde emissies worden in de onderstaande tabel vergeleken met de jaargemiddelde geregistreerde emissies in het Rijnmondgebied. De

onzekerheidsmarges in de tabel geven de onzekerheid aan van de gemiddelde emissies over alle vluchten.

Stof	Berekende emissie en onzekerheidsmarge (ton/dag)	Jaargemiddelde geregistreerde emissie (ton/dag)
ethaan	38 (21 - 55)	2,1
etheen	19 (9 - 28)	4,8
acetyleen	4 (1 - 8)	3,5
propaan	57 (31 - 83)	5,1
propeen	18 (8 - 28)	3,3
n-butaan	59 (32 - 86)	16,7
i-butaan	23 (13 - 34)	5,2
n-pentaaan	28 (15 - 40)	6,6
i-pentaaan	53 (29 - 76)	13,2
SO ₂	330 (180 - 480)	285
NO _x (in NO ₂ -equivalenten)	900 (490 - 1300)	224

De per vlucht berekende emissies vielen binnen de in de tabel tussen haakjes gegeven waarden. Alleen voor NO_x vertoonden zij een grotere spreiding dan de in de tabel gegeven waarden. De berekende emissies zijn met uitzondering van acetyleen en SO₂ aanzienlijk hoger dan de jaargemiddelde geregistreerde emissies. De berekende emissies zijn deels beïnvloed door het gebied rondom Den Haag, doch aangezien de geregistreerde emissies uit dit gebied laag zijn vergeleken met die uit het Rijnmondgebied zal het effect van beïnvloeding gering zijn. De in deze studie gehanteerde methode geeft een schatting van de emissies over een periode van een paar uur.

Uiteraard kunnen in steekproeven de emissies afwijken van de jaargemiddelde emissies. Doch aangezien de afwijkingen systematisch te hoog zijn verdient het aanbeveling de huidige emissiefactoren nader te analyseren, na te gaan in hoeverre uurgemiddelde emissies overdag afwijken van jaargemiddelde emissies en tevens te inventariseren of er bronnen van belang in de registratie ontbreken.

Uitgaande van de berekende emissies werd met een fotochemisch trajectoriënmodel het verloop van oxidant en andere volgprodukten bestudeerd. De door het model berekende toeneming van oxidant was lager dan de gemeten oxidanttoeneming. Uit de twee zomer-

vluchten blijkt dat de oxidantconcentratie niet eenduidig gekoppeld is aan de concentraties van NO_x en lagere koolwaterstoffen. De aanwezigheid van niet gemeten zeer reactieve koolwaterstoffen alsmede volgprodukten als aldehyden en ketonen kunnen hierop van invloed zijn geweest.

Uit het model volgt dat op korte afstand van het Rijnmondgebied (binnen enkele uren) de NO_x -emissies uit Rijnmond remmend werken op de oxidantvorming. Dit proces wordt pas gecompenseerd als de aanwezigheid van zeer hoge emissies van zeer reactieve koolwaterstoffen wordt verondersteld. Boven de achtergrond verhoogde oxidantconcentraties worden, volgens het model, op iets grotere afstand (ongeveer een halve dag gaans) verwacht wanneer de niet-methaan-koolwaterstof/ NO_x verhouding voldoende groot is.

Uit de modelstudie volgt dat reductie van NO_x -emissies in het Rijnmondgebied op korte afstand van het Rijnmondgebied een oxidantverhogend effect heeft. Reductie van koolwaterstofemissies in het Rijnmondgebied heeft slechts een gering verlagend effect op de lokale oxidantconcentratie. Als vast zou staan dat de koolwaterstofemissies in dit gebied gedomineerd worden door de zeer reactieve koolwaterstoffen, zou reductie van deze koolwaterstoffen wel effect sorteren. Hiervoor bestaat uit metingen geen bewijs, doch op grond van de bevindingen met de lagere koolwaterstoffen waar bleek dat de berekende emissies hoger waren dan de geregistreerde, kan dit niet worden uitgesloten. Het effect van koolwaterstofemissiereducties is voor ozon vrijwel hetzelfde als voor oxidant. Reductie van NO_x -emissies leidt op korte afstand zelfs tot een aanzienlijke verhoging van ozonconcentraties. Op grotere afstand van het Rijnmondgebied resulteert reductie van koolwaterstof- en NO_x -emissies wel tot verlaging van de ozonniveaus.

Een stof als PAN volgt dezelfde afhankelijkheid van emissiereducties als oxidant. Op grotere afstand van het Rijnmondgebied mag van emissiereducties wel een gunstig effect op PAN verwacht worden.

Voor HCHO geldt dat reductie van koolwaterstofemissies op korte afstand van het Rijnmondgebied wel effect heeft en de concentratie terugbrengt tot het achtergrondniveau. Reductie van NO_x -emissies leidt op korte afstand daarentegen juist tot hogere HCHO-concentraties.

SUMMARY

In commission of the Dutch Ministry of Housing, Physical Planning and Environment, the emission of hydrocarbons, nitrogen oxides and sulphur dioxide from the Rijnmond area (The Netherlands) has been studied by means of aircraft measurements. The calculated emissions have been compared with the annual average emissions from the Rijnmond area as recorded in the data base of the Dutch Emission Registration. The calculated emissions have been used in a photochemical model to study the production of oxidant (O_3+NO_2), ozone and other photochemical products. The effect of measures aimed at reducing emissions is examined for areas close to the Rijnmond area.

Within the framework of this project TNO has developed two devices to take hydrocarbon samples from aircrafts. The C_2 - C_5 hydrocarbons were measured by sampling air into glass containers. Adsorption techniques were used to measure the C_6 - C_{16} hydrocarbons and the aldehydes. Air was led through three tubes filled with active carbon, tenax or molsieve.

An aircraft of the company Geosens Ltd. was used to make seven flights around the Rijnmond area. Two flights concerned characteristic summer situations with increased concentrations of oxidant. The other flights were flown in autumn and winter.

From this study it appeared that the method to measure C_2 - C_5 hydrocarbons is useful. Ambient concentrations in the mixing layer are generally well above the limit of detection. Under favourable conditions - good vertical mixing and moderate wind speed are the most important criteria - cross measurements were found to reproduce properly.

The results of components sampled on coal, tenax and molsieve appeared to be less useful. This can partly be explained by the low ambient concentrations in combination with the inevitable short sample times. Furthermore, the vulnerability of the system for technical failures and filth may have affected the results.

The measurements show that the concentrations of hydrocarbons, NO_x and SO_2 downwind of the Rijnmond area are considerably higher than the upwind concentrations. The average calculated emissions, based on the concentration measurements, are compared with the annual average of the registered emissions in the Rijnmond area (see table below). The calculated emissions from individual flights were, except for NO_x , within the range of uncertainty given in the table.

The calculated emissions of acetylene and SO_2 are in agreement with the emission inventory. For the other components the calculated emissions are considerably higher than the annual average of the registered emissions.

Component	Calculated emission and range of uncertainty (ton/day)	Annual average registered emission (ton/day)
ethane	38 (21 - 55)	2.1
ethene	19 (9 - 28)	4.8
acetylene	4 (1 - 8)	3.5
propane	57 (31 - 83)	5.1
propene	18 (8 - 28)	3.3
n-butane	59 (32 - 86)	16.7
i-butane	23 (13 - 34)	5.2
n-pentane	28 (15 - 40)	6.6
i-pentane	53 (29 - 76)	13.2
SO ₂	330 (180 - 480)	285
NO _x (in NO ₂ -equivalent)	900 (490 - 1300)	224

Though there are a number of reasons why calculated emissions over a small period of time might differ from annual average registered emissions, it is remarkable that almost all calculated emissions are appreciably higher than in the inventory. A detailed analysis of current emission factors as well as an evaluation of the diurnal variation and seasonal variation of emissions and an evaluation of possible lacking sources can help to clarify the observed discrepancies between the two methods.

Making use of the calculated emissions, a photochemical trajectory model was used to study the effect of Rijnmond emissions on oxidant and other secondary products. The model calculated an increase of oxidant which is lower than the observed increase. From the measurements performed during the two summer flights it is not possible to derive a straightforward relationship between oxidant concentration and concentrations of NO_x and C₂-C₅ hydrocarbons. The presence of non measured very reactive hydrocarbons as well as components like aldehydes and ketones may have been of influence.

From the model calculations it is concluded that nearby the Rijnmond area (travel time of the airparcel less than a few hours) the NO_x-Rijnmond emissions slow down the production of oxidant.

This process will only be neutralized when very high emissions of very reactive hydrocarbons are assumed. The Rijnmond emissions lead, according to the model, to increased oxidant concentrations at more distant locations (travel time more than half a day) when the non-methane-hydrocarbon to NO_x ratio is sufficiently large.

From this study it is concluded that reduction of NO_x emissions in the Rijnmond area leads, on a locale scale, to an increase of oxidant concentration. Reduction of hydrocarbon emissions in the Rijnmond has only a small decreasing effect on the local oxidant concentration. However if it would be established that the hydrocarbon emissions in this area are dominated by that of the very reactive ones, reduction of these hydrocarbons should yield a significant decrease of oxidant concentration. Though the measurements do not produce any evidence for the domination of very reactive hydrocarbons, the findings with respect to $\text{C}_2\text{-C}_5$ hydrocarbons make that this possibility can not be ignored a priori. The effect of reduction of hydrocarbon emissions is for ozone almost similar as for oxidant. However, reduction of NO_x emissions results in a considerable increase of ozone concentrations nearby the Rijnmond area. At more distant locations reduction of hydrocarbon and NO_x emissions leads to a decrease of ozone concentrations.

A component like PAN shows a similar behaviour to emission reduction as oxidant. On a larger distance of the Rijnmond area a positive effect of emission reductions is expected for this component.

The concentration of formaldehyde close to the Rijnmond area can be brought down to its background level by reduction of hydrocarbon emissions. Reduction of NO_x emissions however, leads to higher HCHO concentrations close to the Rijnmond area.

1. INLEIDING

Uit metingen van O_3 , NO en NO_2 die in Nederland sinds de zestiger jaren systematisch worden uitgevoerd is bekend dat onder zomerse omstandigheden verhoogde concentraties oxidant (O_3+NO_2) kunnen voorkomen. De concentraties lopen soms zo hoog op dat in grote delen van het land de (advies)grenswaarden voor O_3 ($240 \mu g/m^3$, uurgemiddeld) of NO_2 ($135 \mu g/m^3$, uurgemiddeld) benaderd of overschreden worden.

In 1989 hebben zich gedurende de maanden mei tot en met september enkele perioden met verhoogde oxidantconcentraties (zogenaamde episoden) voorgedaan. Mede door een algemeen toegenomen milieubewustzijn hebben de episoden van 1989 veel publiciteit gekregen. Een zeer belangrijke vraag die gesteld wordt is of het zin heeft om gedurende een episode emissiereducerende maatregelen te nemen en zo ja, welke maatregelen effectief zijn.

Door inwerking van zonlicht op een mengsel van koolwaterstoffen en stikstofoxiden ($NO_x = NO + NO_2$) in lucht wordt oxidant gevormd. De groep koolwaterstoffen bestaat uit een groot aantal stoffen die in reactiviteit sterk uiteenlopen. Zeer reactieve koolwaterstoffen die een verblijftijd van slechts enkele uren hebben dragen slechts op een beperkte ruimteschaal bij aan de oxidantvorming. De minder reactieve koolwaterstoffen zijn, door hun langere verblijftijd, over een groter gebied werkzaam.

De relatieve bijdrage van emissies uit een gebied van geringe omvang (bijvoorbeeld een provincie) aan de oxidantconcentraties in dat gebied hangt af van de verhouding tussen lokaal gevormde oxidant en aangevoerde oxidant. De hoeveelheid lokaal gevormde oxidant hangt af van de grootte van de emissies en de reactiviteit van de geëmitteerde koolwaterstoffen.

Het Rijnmondgebied heeft de hoogste dichtheid van koolwaterstof- en NO_x -emissies in Nederland. In dit gebied bevinden zich enkele bronnen die grote hoeveelheden zeer reactieve koolwaterstoffen als styreen en butadien emitteren. Verwacht mag worden dat de lokale oxidantvorming in het Rijnmondgebied groter is dan in andere delen van Nederland. In opdracht van het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer is door TNO onderzoek uitgevoerd naar de emissies van koolwaterstoffen en stikstofoxiden in het Rijnmondgebied en naar het gevolg daarvan op lokale oxidantvorming. De emissies van stikstofoxiden, koolwaterstoffen (en zwaveldioxiden) rondom het Rijnmondgebied zijn bepaald door middel van metingen vanuit vliegtuigen. Nieuw ten opzichte van eerdere studies over lokale oxidantvorming (o.a. Heidema et al., 1981 en Besemer en Van den Hout, 1984) is, dat de in deze studie gehanteerde koolwaterstofemissies gebaseerd zijn op metingen. Met een fotochemisch trajectoriënmodel is, op grond van de uit metingen

berekende emissies, de vorming op lokale schaal van oxidant en andere volgprodukten zoals PAN en HCHO afgeleid.

De indeling van het rapport is als volgt. In Hoofdstuk 2 wordt de werkwijze van de Emis-sieregistratie toegelicht en komen de jaargemiddelde geregistreerde emissies van NO_x , koolwaterstoffen en SO_2 aan de orde. De methode van emissieberekening uit vliegtuigmetingen wordt in Hoofdstuk 3 besproken. De resultaten van de metingen en de daaruit volgende berekende emissies komen in Hoofdstuk 4 aan de orde. In dit hoofdstuk worden ook de berekende en geregistreerde emissies met elkaar vergeleken. Met een eenvoudig model (beschreven in Hoofdstuk 5) wordt de vorming van oxidant onderzocht. De resultaten van het modelonderzoek staan in Hoofdstuk 6. De conclusies van het gehele onderzoek worden in Hoofdstuk 7 gepresenteerd.

In Appendix A worden de meetmethoden nader toegelicht. De meetgegevens per vlucht staan gerangschikt in Appendix B en de grafische resultaten van de modelberekeningen worden gepresenteerd in Appendix C.

Naar aanleiding van het conceptrapport (R 90/114; 04-04-1990) is op het Ministerie van VROM een bijeenkomst gehouden waarop de bevindingen van het conceptrapport besproken zijn. Een verslag daarvan en enkele reacties op het verslag zijn opgenomen in Appendix D.

2. GEREgistREERDE EMISSIES IN HET RIJNMONDGEBIED

De emissieregistratie omvat zowel de emissies van industriële als van niet-industriële bronnen (Informatiebulletin Emissieregistratie). De registratie van de emissies van industriële bronnen geschiedt individueel, dat wil zeggen dat de emissies per apparaat, per installatie, per bedrijf worden bepaald. De registratie van de emissies van niet-individuele bronnen geschiedt collectief, dat wil zeggen dat de emissies per gebied en periode berekend worden uit statistische gegevens (aantal inwoners, woningen, arbeidsplaatsen, voertuigen) en emissiefactoren.

Belangrijk in de registratie is het begrip emissiefactor. De emissiefactor legt het verband tussen emissies en activiteiten (zowel collectief als individueel). Als voorbeeld kan genoemd worden de emissie van koolwaterstoffen per auto, per afgelegde kilometer, per type voertuig op een autosnelweg als functie van brandstoftype en snelheid. Emissiefactoren zijn bepaald uit metingen of berekeningen.

Het is in de praktijk niet altijd mogelijk om alle emissies uit te splitsen naar emissies van individuele stoffen. Een deel van de emissies is geregistreerd onder verzamelnamen als bijvoorbeeld alifaten of benzine. Aangezien het in deze groepen soms om grote emissies gaat is, ten behoeve van dit onderzoek, geschat hoe deze groepsemissies gesplitst kunnen worden in emissies per stof. Een gemiddelde samenstelling van de belangrijkste stofgroepen, uitgedrukt in omrekeningsfactoren (o.m.-factoren) is weergegeven in Tabel 2.1.

De geregistreeerde jaargemiddelde emissies uit het Rijnmondgebied zijn vermeld in Tabel 2.2. Het basisjaar is 1990. Het betreft hier cijfers deels uit de derde, en deels uit de vierde ronde emissieregistratie. Het Rijnmondgebied is hier gedefinieerd door de Amersfoortse coördinaten van de volgende kaartvlakken:

1. 445-430, 60-80
2. 440-430, 80-100 en
3. 430-420, 100-120.

De eerste twee kaartvlakken omvatten het gebied van Europoort tot en met de stad Rotterdam. Het derde gebied is Dordrecht en omgeving. Bij de aanvraag van de gegevens uit de emissieregistratie werd er van uit gegaan dat alle meetvluchten zouden worden uitgevoerd bij oosten- of westenwind. Gedurende het onderzoek bleek het noodzakelijk om ook vluchten uit te voeren bij wind uit andere richtingen. Er is drie keer gevlogen bij een wind in de noord-zuidrichting waardoor ook de emissies van Den Haag en omgeving (kaartvlak: R 460-445; 70-90) van belang werden. Hiermee is bij de interpretatie rekening gehouden.

Tabel 2.1 Omrekeningsfactoren (%) ¹⁾

code verzamelnaam → Stof ↓	1051	1071	1075	1079	1099	1235	1243	1283	1291
	allfatisch C ₂ -C ₁₀	aardolie (crude)	verzadigd C ₁ -C ₄₀ Raff. en o/o	benzine uit Raff. en o/o	verzadigd	aromatisch mengsel zonder benzeen	aromatisch mengsel met benzeen	olie, teer verhit > 500°C	mengsel C ₂ -C ₁₀ 25-50% aroma
methaan	1		20					5	
ethaan	2	8	20						
propaan	5	20	30						
n-butaan	25	35	25	22					
i-butaan	10		5	5					
n-pentaaan	20			15	26				
i-pentaaan	8	20		15	25				
hexaan	15	13							
alifaten > C ₆	8	4		20,5	35,5			15	65
etheen	1							5	
propeen	1							5	
butenen, butadiëen	2			15				5	
pentenen	2			5	9				
benzeen				0,5	1		30	5	
ethylbenzeen						10	7		
tolueen				1,2	2	50	35	5	5
xyleneen				0,8	1,5	30	20		20
aromaten > C ₈									10
verbinding met O								50	
polycyclisch								5	
overige aromaten						10	8		
onzekerheidsindicatie ²⁾	4	4	3	5	2	3	3	1	5

1) door: J. Jonker (persoonlijke mededeling)

2) 1: zeer onzeker5: minst onzeker

Tabel 2.2 *Geregistreeerde jaargemiddelde emissies (ton/dag) uit het Rijnmondgebied en uit Den Haag (jaar: 1990).*

Stof	Rijnmondgebied			Den Haag
	Individueel	Collectief	Totaal	Totaal
methaan	1,679	19,860	21,540	5,770
ethaan	1,320	0,745	2,065	0,442
propaan	3,399	1,717	5,116	0,999
n-butaan	14,305	2,424	16,729	1,587
i-butaan	3,617	1,612	5,229	1,009
n-pentaaan ¹⁾	4,979	1,634	6,613	1,045
i-pentaaan ¹⁾	9,958	3,268	13,226	2,090
n-hexaan	8,293	4,198	12,491	2,127
hexanen	9,057	3,760	12,817	2,513
etheen ²⁾	0,449 ²⁾	4,358	4,807	2,418
propeen	1,375	1,953	3,328	1,111
1-buteen	2,582	0,939	3,521	0,573
2-buteen	-	0,251	0,251	0,153
2-methyl, 2-buteen	0,695	-	0,695	-
1-penteen	0,038	0,331	0,369	0,197
2-penteen	-	0,428	0,428	0,256
pentenen nnb ³⁾	1,792	0,195	1,987	0,140
butadieen	2,526	0,441	2,967	0,299
acetyleen	0,264	3,283	3,547	1,907
benzeen	0,963	1,635	2,598	0,950
ethylbenzeen	0,206	0,557	0,763	0,340
tolueen	1,990	3,289	5,279	2,146
xylenen ⁴⁾	2,254	3,211	5,465	2,018
styreen	0,956	0,097	1,053	0,060
formaldehyde	0,006	0,980	0,986	0,472
aceetaldehyde	-	0,090	0,090	0,054
benzaldehyde	-	0,077	0,077	0,047
aceton	1,563	0,410	1,973	0,430
methyl-ethylketon	0,477	0,058	0,535	0,036
methanol	0,901	0,093	0,994	0,152
ethanol	2,151	1,768	3,919	1,163
SO ₂	239,9	45,2	285,2	12,6
NO _x (in NO ₂ equivalent)	121,3	103,0	224,3	38,9
CO	41,1	228,2	269,3	131,1

1) Geregistreerd als pentanen; opgesplitst in 1/3 n-pentaaan en 2/3 i-pentaaan.

2) Etheen in 2e ronde (1983): 7,564 ton/dag (individueel)

3) nnb: niet nader bekend.

4. Het grootste deel van de xylenen is geregistreerd als niet nader bekend, dus niet onderverdeeld naar ortho-, meta- of para-xyleen.

De totale geregistreerde koolwaterstofemissie uit Den Haag en omgeving (inclusief Delft) is nog geen 30% van de koolwaterstofemissie uit het Rijnmondgebied. Daarvan is het aandeel van industriële emissies minder dan 10%. Het wegverkeer in de Haagse regio draagt meer dan de helft bij. Er mag dus worden verwacht dat juist concentraties van typische verkeerscomponenten door de emissies uit de regio Den Haag beïnvloed worden.

Het aandeel van het Rijnmondgebied, dat ongeveer twee procent van het Nederlandse oppervlak beslaat, in de totale geregistreerde Nederlandse emissie is circa 12% voor koolwaterstoffen, 13% voor NO_x en 35% voor SO_2 .

Geregistreerde emissies, gemiddeld over een periode van enkele uren, kunnen van de jaarlijks gemiddelde emissies afwijken doordat een deel van de emissies varieert onder invloed van een dagelijkse en een jaarlijkse gang of kortstondig is. Bij de dagelijkse gang moet onder andere gedacht worden aan het intensiteitsverloop van het verkeer, en aan de dagelijkse temperatuurverschillen die ademverliezen bij opslagtanks veroorzaken. Deze ademverliezen zijn evenredig met de wortel uit de temperatuurvariatie op een dag zodat ook het seizoen nog een rol speelt (Emissieregistratie, 1978). De jaarlijkse gang komt, naast bovengenoemd aspect, uiteraard ook tot uiting in de emissies van ruimteverwarming.

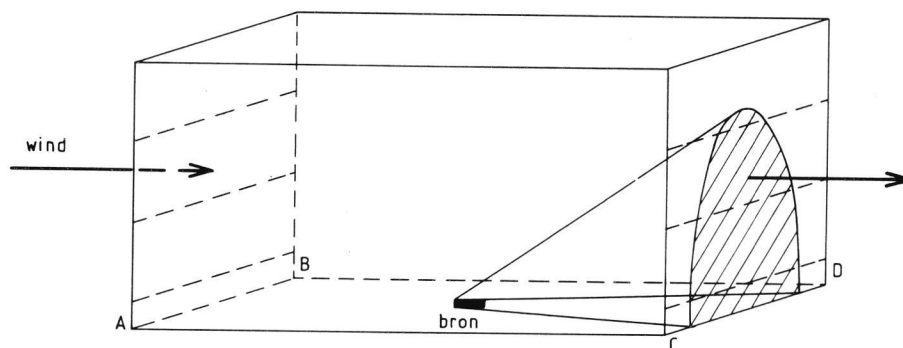
Korstondige emissies zijn emissies die plaats vinden gedurende een beperkt aantal uren per jaar. In de emissieregistratie is vermeld hoeveel keren per jaar er een kortstondige emissie is, hoe lang deze duurt en op welk deel van de dag, week en/of maand. Dergelijke kortstondige emissies kunnen op één bepaalde dag het beeld sterk beïnvloeden. Dit maakt de vergelijking met metingen lastig.

De Emissieregistratie bevat een zeer groot aantal bronnen die bovendien zeer divers van aard zijn. Aangezien het onmogelijk is om de emissie van iedere aparte bron door te meten, maakt de registratie gebruik van analogieën waarin het begrip emissiefactor een cruciale rol speelt. Het zal duidelijk zijn dat emissiefactoren behept zijn met een aanzienlijke onzekerheid, en dat dientengevolge ook de emissies onzeker zijn. De emissies uit de registratie kunnen worden opgevat als het beste wat er aan emissie-kennis voorhanden is.

3. BEREKENING VAN EMISSIES UIT VLIEGTUIGMETINGEN

3.1 Principe

Het uitgangspunt bij de bepaling van emissies van inerte stoffen uit een gebied door middel van vliegtuigmetingen is dat, door meting van de stoffluxen door de vijf te bevliegen vlakken van een denkbeeldige doos om het gebied heen, de flux uit het grondvlak (de emissieflux) kan worden berekend (zie Figuur 3.1). In de praktijk is het in het algemeen niet haalbaar om fluxbepalingen uit te voeren voor alle vijf vlakken. Onder bepaalde voorwaarden kan echter volstaan worden met fluxmetingen in de twee vlakken waar de flux het hoogste is, namelijk de vlakken die loodrecht op de windrichting staan. Eerste voorwaarde hierbij is dat de denkbeeldige doos zodanig klein van afmeting is dat massafluxdivergentie, dat wil zeggen het advectief transport door de zijvlakken ten opzichte van de windrichting of door het bovenvlak, verwaarloosd kan worden. De afstand tussen de op een vlucht uitgevoerde trajecten bedroeg maximaal 80 km, zodat aan bovengenoemde voorwaarde voldaan is binnen een foutenmarge die veel geringer is dan die van andere onderdelen van de methode. Een tweede aspect waarmee rekening gehouden diende te worden is de land/zee-circulatie welke vooral optreedt tijdens warme, zomerse dagen met een zwakke synoptische wind. De meteorologische condities worden voor iedere vlucht afzonderlijk besproken in Hoofdstuk 4. De meteorologische informatie gaf aan dat land/zee-circulatie niet van belang was tijdens de vluchten.



Figuur 3.1 Principe van emissiefluxberekeningen uit vliegtuigmetingen
— : vliegtrajecten in de twee vlakken met de grootste stofflux.

Een tweede voorwaarde die moet worden gesteld aan toepassing van deze methode is, dat windrichting, windsnelheid en menglaaghoogte niet of nauwelijks veranderen gedurende enkele uren die voor de fluxmeting nodig zijn. Deze eis dient vooral om verzekerd te zijn van een constante achtergrondflux gedurende de metingen. De constantheid van de windrichting is bovendien van belang bij het volgen van de pluim van het bronnengebied. De derde belangrijke voorwaarde is dat diffusief transport door de zijvlakken (evenwijdig aan de windrichting) en door het bovenvlak van geringe betekenis is. Diffusief transport van de pluim zelf wordt uitgesloten door de denkbeeldige doos zodanig breed te kiezen dat de volledige pluim bemeten wordt. Inmenging van pluimen uit andere bronnen dan die in het te onderzoeken gebied is echter onvermijdelijk wanneer, zoals bij het Rijnmondgebied, in de directe omgeving andere bronnen van belang zijn (het gebied Delft-Den Haag-Leiden). Bij de interpretatie van de emissiebepaling dient hiermee rekening te worden gehouden.

De emissie van een stof uit het bronnengebied wordt gegeven door de relatie:

$$E = \iint c_{na}(y,z) u(z) dydz - \iint c_{voor}(y,z) u(z) dydz \quad (1)$$

waarin

E de emissie ($\mu\text{g/s}$), u = de windsnelheid (m/s) en c de concentraties ($\mu\text{g/m}^3$) in voor- en achtervlak voorstellen.

Wanneer door reactiviteit en/of depositie de levensduur van een stof van dezelfde orde van grootte of kleiner is dan de reistijd van het luchtpakket door de doos (enkele uren) moet de emissiebepaling worden gecorrigeerd voor de hoeveelheid stof die binnen de doos verdwenen is. Deze correctie hangt af van de concentraties van O_3 en OH voor reactieve stoffen, en in geval van stoffen met een significante depositiesnelheid van bodemgesteldheid, atmosferische turbulentie en menglaaghoogte.

Bij koolwaterstoffen is depositie niet van belang. De reactievere koolwaterstoffen hebben in de zomer, overdag een levensduur van enkele uren of minder, zodat een correctie toegepast dient te worden. Wanneer de menglaag niet hoog is moet bij SO_2 rekening gehouden worden met depositie. Bij NO_x speelt zowel depositie als chemische afbraak een rol.

De correctie om het verlies door afbraak en/of depositie in rekening te brengen is afhankelijk van de reisduur van het luchtpakket van de bron naar de gevlogen trajecten. Gemakshalve is verondersteld dat de bronnen in het Rijnmondgebied opgevat kunnen worden als één puntbron in de Botlek, dat ongeveer het geografische centrum van het gebied is. Ver-

volgens is berekend hoeveel procent van de stof verloren is gegaan tussen Botlek en de trajecten. De concentraties in de voorbelaste lucht worden dan iets lager, die in de belaste lucht iets hoger. Zelfs bij vrij kleine verliespercentages kan deze correctie nog tot aanzienlijke verhogingen in de emissies leiden als de percentuele verschillen in concentraties van belaste en voorbelaste lucht gering zijn.

3.2 Apparatuur

De meetvluchten zijn uitgevoerd met een Piper Chieftain PA31 van Geosens B.V., standplaats Zestienhoven. De door Geosens aan boord genomen apparatuur bestond uit een NO_x -, een SO_2 - en een O_3 -monitor. Ook temperatuur, windrichting en windsnelheid werden gemeten. Geregistreerd werd met een frequentie van één meting per 5 seconde, wat bij een gemiddelde vliegsnelheid van circa 240 km/uur neerkomt op één meting per 300 meter. De bemonsteringsapparatuur voor koolwaterstoffen (een rek met gaspipetten voor de lagere koolwaterstoffen (C_2 - C_5) en een "buisenrek" voor de hogere koolwaterstoffen (C_6 - C_{16}) en aldehyden) is door TNO voor dit project ontworpen. De koolwaterstofmetingen zijn integrale metingen, zij geven een totale belasting gedurende het traject die vertaald kan worden in een gemiddelde concentratie op het traject. Een beschrijving van de apparatuur is gegeven in Appendix A, evenals gegevens over reproduceerbaarheid van de methoden en houdbaarheid van de monsters.

3.3 Meetstrategie

In paragraaf 3.1 is besproken dat aan enkele voorwaarden moet worden voldaan indien een emissiebepaling gebaseerd is op vliegtuigmetingen in slechts twee vlakken (loodrecht op de windrichting). Om dergelijke bepalingen succesvol te laten zijn dienen bovendien nog aan enkele condities te worden voldaan die voortvloeien uit onder andere de nauwkeurigheid van de metingen. Deze zijn:

- 1) goede verticale menging,
- 2) een zo laag mogelijke voorbelasting en
- 3) een lage windsnelheid.

Belangrijk is dat de geëmitteerde stoffen goed gemengd worden in de menglaag, aangezien slechts een gering aantal metingen beschikbaar is om een verticaal profiel te construeren. Naarmate de menging en dus de homogeniteit in verticale richting beter is, kunnen de metingen in verticale zin met meer vertrouwen geïnterpoleerd en geëxtrapoleerd worden.

Onzekerheid in de juistheid van de interpolatie en van vooral de extrapolatie naar grond-niveau is één van de belangrijkste oorzaken in de uiteindelijke onzekerheid van de emissie-bepaling (zie ook paragraaf 3.5). Een indruk over de onzekerheid van het verticale profiel wordt verkregen door het doen van dubbelmetingen, waarbij twee keer vlak achter elkaar hetzelfde traject wordt bemeten. Naarmate de metingen beter reproduceerbaar blijken te zijn, kan met meer vertrouwen een verticaal profiel worden geconstrueerd. Niet alleen puntmetingen maar ook integrale metingen kunnen sterk beïnvloed worden door de tijdelijke aanwezigheid van een lichte stratificatie. De reproduceerbaarheid verbetert naarmate de verticale menging sterker wordt.

Gezien de onzekerheidsmarges die deze methode van emissiebepaling met zich meebrengt is het noodzakelijk dat de emissieflux minstens van dezelfde orde van grootte is als de flux van de voorbelasting. Gunstige omstandigheden zijn weersituaties waarbij de wind schone, "onbelaste" lucht meevoert en waarbij de windsnelheid laag is. Ook een geringe menglaag-hoogte is bevorderlijk voor een zo goed mogelijke signaal/ruisverhouding, doch brengt als nadeel mee dat dan in het algemeen ook de concentraties in de voorbelaste lucht hoger zijn.

Randvoorwaarden

De vliegduur van het meetvliegtuig bedroeg circa drie uur waardoor ongeveer tien trajecten van tien minuten gevolgen konden worden.

Tien minuten monstertijd voor één traject was voor dit onderzoek de bovengrens omdat, bij langere monstertijden bij het gegeven monsternemingsdebiet, het doorslagvolume van de tenax, waarop de hogere koolwaterstoffen worden bemonsterd, overschreden wordt. De ondergrens van de monsterduur is niet direct te geven omdat deze afhangt van de detectie-grenzen van de diverse analysemethoden en bemonsteringssystemen en de buitenluchtconcentraties. Gegeven de buitenluchtconcentraties van vooral de hogere koolwaterstoffen dient echter zo lang mogelijk gemonsterd te worden. De duur van de trajecten lag tussen de 7 en 10 minuten. De lengte van de trajecten van de vluchten waarbij de wind hoofdzakelijk een noord-zuid richting had, bedroeg 40 km, wat vrijwel overeenkomt met de breedte van de pluim uit het Rijnmondgebied onder deze omstandigheden. Bij wind uit het oosten en het westen kan volstaan worden met een kleiner traject. Trajecten met een lengte van 20 km werden twee keer achtereenvolgens gevlogen wat te zamen één monster opleverde.

Keuze van de vliegtrajecten

De circa tien trajecten werden onderscheiden in drie groepen die alle op een zekere afstand van het bronnengebied lagen. De vlieghoogten van de drie trajecten binnen een groep werden zo gekozen dat de menglaag in drie equidistante stukken werd verdeeld. De eerste groep bestond uit vluchten in de voorbelaste lucht, de tweede groep uit vluchten op korte afstand achter het bronnengebied en de derde groep uit vluchten op iets grotere afstand. Een tiende traject werd soms boven de menglaag gekozen of soms gebruikt om een dubbelmeting uit te voeren. De gedachte achter het onderscheid tussen een tweede en een derde groep is dat metingen uit de derde groep informatie zouden kunnen geven over volgsproducten die binnen een tijdspanne van circa twee uur gevormd worden. Ook wordt enig inzicht verkregen in het verloop van precursor concentraties als functie van de afstand tot het bronnengebied.

De keuze van de trajecten in de tweede en derde groep werd, naast beperkingen die door de vliegveiligheid werden opgelegd, bepaald door twee elementen: de verspreiding van de pluim(en) in horizontale en in verticale richting. Een schatting van de pluimverbreding werd verkregen door de formules voor σ_z en σ_y (Werkgroep Verspreiding Luchtverontreiniging, 1976 en 1981).

De afstand van de trajecten tot het bronnengebied diende enerzijds zo groot te zijn dat sprake was van een behoorlijke verticale menging ($\sigma_z > H$, menglaaghoogte), maar anderzijds ook weer zo klein dat de verdunning nog gering was. Een complicerende factor daarbij is dat in het geval van een oost-west windrichting het Rijnmondgebied ruim 40 km lang is, zodat van één afstand tot het bronnengebied geen sprake is. Een ideale keuze van de trajecten is, gegeven de overwegingen, niet mogelijk.

3.4 Praktische problemen

De in paragraaf 3.1 en 3.3 genoemde voorwaarden aan de weersgesteldheid reduceren het aantal jaarlijks voorkomende gunstige situaties aanzienlijk. De eis van een zo schoon mogelijke voorbelaste lucht, dat wil zeggen uit het noordwesten komend, bleek in de praktijk zelden verenigbaar met de eis van een lage windsnelheid. Bovendien zou dan de tweede doelstelling van dit onderzoek, onderzoek naar oxidantvorming tijdens fotochemische episoden, niet uitvoerbaar zijn, omdat deze episoden voornamelijk voorkomen bij oostelijke winden. Besloten werd daarom dat de voorbelasting van de lucht, welke

overigens pas achteraf precies is vast te stellen, geen punt van overweging zou zijn bij de planning van een vlucht.

Hieronder worden in het kort de punten toegelicht die meespeelden bij de besluitvorming over het al dan niet doorgaan van een vlucht.

- De windsnelheid diende niet hoger dan 10 m/s en niet lager dan 2 m/s te zijn. Bij lage windsnelheid is de windrichting vaak variabel, en treedt in de zomer een zeewindcirculatie op.
- Een goede menging in verticale richting gecombineerd met bovenstaande conditie vereist situaties met thermische instabiliteit in de menglaag.
- Het zicht diende verder dan 10 km te zijn om ook laag, beneden 300 m, te kunnen vliegen.
- De trajecten moeten passen, dat wil zeggen buiten verboden vliegzones en obstakels liggen.
- De weersituatie diende gedurende enkele uren constant te zijn.
- Het vliegtuig diende beschikbaar te zijn.
- De preparatie van de bemonsteringsapparatuur van koolwaterstoffen (spoelen en vacuumzuigen van de gaspipetten en het monteren ervan) vergt ongeveer een dag.

Al deze elementen te zamen vroegen een nauwlettend volgen van het weer om de schaarse gunstige situaties te kunnen gebruiken. De ervaring leerde dat menig in gang gezette voorbereiding alsnog moest worden gestopt omdat het weer veranderde.

3.5 Foutenmarges

De in dit hoofdstuk beschreven methode van emissiebepaling betreft onderdelen die ieder een hierna te bespreken fout hebben. In chronologische orde van uitvoering wordt genoemd:

- 1) hoeveelheid bemonsterde lucht;
- 2) houdbaarheid van de monsters;
- 3) reproduceerbaarheid van de analysemethode;
- 4) reproduceerbaarheid van de meting, interpolatie en extrapolatie van het verticale profiel;
- 5) windsnelheid;
- 6) ingeval van niet inerte stoffen: reactiviteit, afstand van vliegtraject tot de bron(nen).

ad 1.

Omdat de bediening van de apparatuur enkele handelingen vraagt is er verschil tussen de geklokte monstertijden en de werkelijke duur van monsternemingen. Het verschil dat hooguit 10 sec. bedraagt geeft een relatieve fout van circa 2%. Deze fout is overigens alleen van belang voor het buizenrek omdat daar de totale belasting gerelateerd wordt aan de monsterduur. Bij de gaspipetten gaat het om het gemonsterde volume.

ad 2.

De houdbaarheid van de monsters wordt in Appendix A besproken. De analyses van de gaspipetten werden enkele uren na monsterneming uitgevoerd, zodat van afnemings van concentraties geen sprake is. De buizen werden in de koelkast bewaard en enkele dagen later geanalyseerd.

ad 3.

De analyses van de lagere koolwaterstoffen zijn reproduceerbaar binnen een marge van 4 procent (Appendix A). Voor de koolwaterstoffen gemonsterd op tenax en molsieve is de foutenmarge aanzienlijk groter. De bijdrage van dit soort fouten aan de relatieve fout in de emissiebepaling hangt sterk af van de toeneming van de concentraties in de belaste lucht. Een relatief grote fout ontstaat wanneer het verschil tussen de concentraties klein is en van dezelfde orde van grootte is als de foutenmarge van de analyses.

ad 4.

De reproduceerbaarheid van de metingen is niet goed kwantitatief uit te drukken daar slechts weinig dubbelmetingen konden worden uitgevoerd. Een kwalitatieve indruk wordt verkregen door de profielen van de diverse stoffen te controleren op gelijkvormigheid en consistentie (afnemings met hoogte en afstand). Bij een goede menging en dus een goede reproduceerbaarheid van de metingen mag verwacht worden dat interpolatie van het profiel slechts beperkt zal afwijken van het profiel dat gevonden zou worden bij een hogere meetdichtheid.

Een grotere fout mag verwacht worden bij extrapolatie van het profiel naar grondniveau en naar de top van de menglaag. Vooral extrapolatie naar grondniveau is van groot belang omdat zich daar de hoogste concentraties bevinden (zie ook de figuren in Appendix B). Aangenomen wordt dat de concentraties op grondniveau van de voorbelaste lucht dezelfde zijn als die op het laagst gelegen traject in de voorbelaste lucht. Zelfs indien dit niet opgaat kan deze veronderstelling worden gemaakt met dien verstande dat de berekende emissies dan geïnterpreteerd dienen te worden als afkomstig uit Rijnmondgebied en aanliggend gebied. Moeilijker is het echter een goede schatting te maken van de grondconcentraties in

de belaste lucht. De verkregen profielen (Appendix B) geven de indruk dat de grondconcentraties in het algemeen hoger zijn dan die gemeten op het laagst gelegen traject in de belaste lucht. Omdat dergelijke extrapolaties een grote mate van subjectiviteit inhouden, is besloten de concentraties in de belaste lucht aan de grond gelijk te stellen aan die gemeten op het laagst gelegen traject in de belaste lucht. Deze veronderstelling geeft, naar verwachting, een systematische onderschatting van de emissies uit grondbronnen. Voor NO_x , dat in tegenstelling tot koolwaterstoffen ook op grotere hoogte geëmitteerd wordt, hoeft dit niet noodzakelijkerwijs te gelden.

ad 5.

De berekende emissie is evenredig met de windsnelheid. Onzekerheid over de windsnelheid werkt evenredig door in de uiteindelijke foutenmarge van de emissiebepaling. Voor de bepaling van de windsnelheid dienden de in het vliegtuig geregistreerde windsnelheid, het verticale windprofiel te de Bilt en de grondwind in Zestienhoven. De fout in de windsnelheid wordt geschat op 30%.

Het zal duidelijk zijn dat de nauwkeurigheid van de emissiebepaling (van inerte stoffen) het sterkst beïnvloed wordt door de onder 3) en 4) genoemde punten. Een kwantitatieve schatting van de foutenmarge uit 3) en 4) wordt verkregen door per stof en per vlucht emissies uit te rekenen voor de uitersten van de profielen, dat wil zeggen de emissie uit een zo hoog mogelijke voorbelasting in combinatie met een zo laag mogelijke belasting en omgekeerd. De op deze manier berekende foutenmarge kan gezien worden als een extreme marge en is opgevat als een fout van drie keer de standaardafwijking. De in Hoofdstuk 4 gegeven foutenmarge (zijnde één standaardafwijking) is de wortel uit de som van de gekwadrateerde fouten uit 3)/4) en 5).

ad 6.

De meeste stoffen werden chemisch afgebroken door reactie met het OH-radicaal, een radicaal dat in zulke lage concentraties voorkomt dat alleen modellen een indruk geven van voorkomende concentraties. Concentraties die weer sterk afhangen van onder meer NO_x -, ozon- en koolwaterstofconcentraties en lichtintensiteit. De onzekerheid in de "werkelijke" OH-concentratie alsmede in de lokatie van de bronnen leidt tot een fout in de gemeten profielen die alleen voor de zeer reactieve stoffen groot zal zijn.

4. RESULTATEN VAN VliegTUIGMETINGEN

Er zijn voor dit onderzoek zeven vluchten uitgevoerd die aangeduid worden met de dag waarop gevlogen werd. Die dagen zijn: 02-10-1987 ('s ochtends en 's middags), 03-11-1988, 26-01-1989, 27-01-1989, 24-05-1989 en 15-06-1989. De laatste 2 dagen werden gekenmerkt door zomers weer met verhoogde ozonconcentraties in het gehele land. De overige dagen waren zonnige herfst- en winterdagen met geringe fotochemische activiteit. In chronologische volgorde zullen de vluchten besproken worden. De vlucht- en meetgegevens zijn gegeven in Appendix B.

Het zijn voornamelijk de metingen van de lagere koolwaterstoffen, bemonsterd met de gaspipetten, die bruikbaar bleken. De metingen op tenax en molsieve zijn slechts in enkele gevallen geslaagd te noemen. Problemen ontstonden doordat in de meeste analyses de spreiding in de blanco's van dezelfde orde van grootte was als de bemonsterde concentraties van de voorbelaste en belaste lucht.

In het tweede deel van dit hoofdstuk worden de emissieberekeningen gepresenteerd en wordt een vergelijking gemaakt met de emissies uit het bestand van de Emissieregistratie.

4.1 Fenomenologische beschrijving van de vluchten

Vlucht 02-10-1987

Nederland ligt onder invloed van een hogedrukgebied met de kern boven de Oostzee. De wind komt uit oost-zuidoostelijke richting. De windsnelheid loopt overdag op tot circa 8 m/s aan de grond. 's Middags is de menglaag instabiel tot ongeveer 500 m, waarna een vrij scherpe temperatuurinversie volgt. De temperatuur aan de grond is 16°C.

Er is twee keer gevlogen: van 12:30 u tot 14:10 u en van 15:10 u tot 16:50 u. De trajecten zijn te zien in Figuur B.1 (Appendix B).

Koolwaterstoffen

Door een defect zijn de gaspipetten niet goed bemonsterd. De op tenax en molsieve bemonsterde koolwaterstoffen zijn weergegeven in Figuur B.2.

Met uitzondering van trimethylbenzeen (zowel 1,3,5 als 1,2,4) en acroleïne is de concentratie in de voorbelaste lucht lager dan de in de belaste lucht (Figuur B.2). Analyse van de SO₂- en NO_x-profielen leert dat het E-F traject van de eerste vlucht de pluim voor een belangrijk deel gemist heeft, terwijl bij de tweede vlucht beide trajecten, E-F en het langere

E-F', wel de pluim omvatten. Aangezien bij deze windrichting alle bronnen in het Rijnmondgebied vrijwel op één lijn liggen mag verwacht worden dat ook de koolwaterstofpluimen tijdens de tweede vlucht beter bemeten zijn, en dat dientengevolge de concentratiesprong A-B → E-F voor de tweede vlucht groter is. Uit de figuren blijkt dat niet. Integendeel, voor de meeste stoffen is de concentratiesprong juist in de eerste vlucht groter. Bovendien blijkt het verschil tussen overeenkomstige trajecten van de eerste en tweede vlucht (kort achter elkaar uitgevoerd onder vrijwel gelijke omstandigheden) voor sommige stoffen relatief groot, en vergelijkbaar van grootte met het verschil tussen voorbelaste en belaste lucht. Voor een aantal stoffen is, onder de aanname van een homogene menging over 500 m hoogte, wel een emissieschatting gemaakt, doch deze schatting is, door het ontbreken van informatie over verticale verdeling, niet meegenomen bij de emissiebepaling uit alle vluchten.

Vlucht 03-11-1988

Een hogedrukgebied met de kern boven Noordwest-Duitsland zorgt voor een oostelijke wind. 's Nachts is de wind zwak en neemt toe tot matig overdag. Bij vrijwel onbewolkt weer daalt de temperatuur 's nachts tot iets onder het vriespunt. Overdag stijgt de temperatuur tot circa 5°C. De opbouw van de menglaag om 12 uur 's middags is neutraal met een duidelijke temperatuursprong op 1 km hoogte.

De keuze om 's ochtends van 9:00 u tot 12:00 u te vliegen was gebaseerd op de weersverwachting dat in de voorafgaande nacht de onderste 200-300 m redelijk goed gemengd zou blijven en dat op het eind van de ochtend de verwachte temperatuurinversie op 300 m doorbroken zou worden. De trajecten zijn gegeven in Figuur B.3. De trajecten in de Rijnmondpluim zijn onder een afwijkende hoek gevlogen.

Koolwaterstoffen

De gemeten koolwaterstofconcentraties zijn weergegeven in Figuur B.8. De met het vliegtuig gemeten waarden liggen op hetzelfde niveau als de (grond)concentraties van het meetstation Moerdijk. Uit de figuren blijkt dat de spreiding in concentraties nogal groot is. De meest waarschijnlijke oorzaak is de stratificatie die 's ochtends nog aanwezig was waardoor er nog geen goede menging had plaatsgevonden. Niettemin is in de figuren te zien dat de concentraties propaan, n- en i-butaan en n- en i-pentaan na passage van het Rijnmondgebied zijn toegenomen.

SO₂, NO_x, NO en O₃

De profielen van SO₂, NO_x, NO en O₃ zijn gegeven in de Figuren B.5-B.7.

De SO₂-concentratie in de voorbelaste lucht is laag, circa 5 ppb. In de figuren van de trajecten direct na het Rijnmondgebied is duidelijk een SO₂-verhoging te zien, al lijkt het erop dat de pluim (die in geval van SO₂ vrijwel geheel uit een puntbron afkomstig is) voor een deel gemist wordt. De vluchten uit de derde groep, die op het laatste moment iets naar het noorden zijn verplaatst in verband met een draaiende wind, lijken de SO₂-pluim beter te omvatten.

Het tweede traject in de voorbelaste lucht (B → A) welke iets lager ligt dan de andere twee trajecten in die groep laat een zeer hoge NO_x-concentratie zien. Ook binnen het traject zijn grote variaties waar te nemen. Binnen een traject komen soms hoogteveranderingen van 40-50 m voor. Het is mogelijk dat door stratificatie de NO_x zich opgehoopt heeft in de onderste 100 m van de atmosfeer. Duidelijk is dat de trajecten in de tweede en derde groep minder variatie in de NO_x-concentratie vertonen. De menging (later in de ochtend, boven relatief warm zeewater) was in deze vluchten waarschijnlijk beter.

De metingen van deze dag zijn niet gebruikt voor een emissieberekening.

Vlucht 26-01-1989

Nederland ligt aan de rand van een hogedrukgebied waarvan de kern boven Zuidoost-Europa ligt. De wind komt uit zuid-zuidwestelijke richting. De grondwind in Zestienhoven bedraagt 4-5 m/s. Om 12 uur 's middags is het temperatuurprofiel licht instabiel over de onderste 300 m waarboven een scherpe inversie ligt. Het is zonnig weer en het zicht is goed.

Besloten is om de trajecten in de voorbelaste lucht boven de zuidhollandse eilanden te vliegen. De trajecten in de belaste lucht liggen iets ten noorden van Den Haag en Leiden. (Zie Figuur B.9).

Koolwaterstoffen

De gemeten koolwaterstofconcentraties zijn weergegeven in Figuur B.14. De aanwezigheid van een temperatuurinversie op circa 300 m komt goed tot uitdrukking in de verticale profielen. Boven de 350 m zijn de concentraties laag. Bovendien blijkt het verschil tussen belaste en voorbelaste lucht op die hoogte gering te zijn.

Voor alle stoffen, met uitzondering van acetyleen, geldt dat de concentraties in de belaste lucht aanzienlijk hoger zijn dan in de voorbelaste lucht. Uit het acetyleenplaatje valt geen toeneming van concentratie te concluderen.

Het is opvallend dat, met uitzondering van de pentanen, de in Moerdijk gemeten concentraties duidelijk hoger zijn dan de met het vliegtuig gemeten voorbelaste lucht. Beïnvloeding van de Moerdijk-getallen door het industriecomplex in Moerdijk is bij deze windrichting uitgesloten. Meest waarschijnlijke oorzaak is de autosnelweg van Dordrecht naar Roosendaal die op enkele kilometers ten zuiden het meetstation Moerdijk passeert.

Typische door het verkeer geëmitteerde stoffen als acetyleen en etheen wijken ook het sterkste af. Eveneens is verhoging van de Moerdijk-concentraties door de Antwerpen pluim van belang.

SO₂, NO_x en O₃

Door een defect aan het NO-kanaal naar de computer ontbreken de NO-profielen. Aan de SO₂- en NO_x-profielen (Figuren B.11-B.13, B.15) is te zien dat de menglaag tot ongeveer 300 m begrensd is. Opvallend zijn de reeds hoge NO_x-concentraties in de voorbelaste lucht, gemiddeld 90 ppb en 60 ppb op respectievelijk 140 en 220 m hoogte. De gemiddelde SO₂-concentraties op die trajecten zijn ongeveer 30 en 20 ppb.

De metingen in de belaste lucht (C-D, E-F, en G-H) laten een enorme verhoging van de NO_x-concentraties zien (200-300 ppb), terwijl daarentegen de SO₂-concentraties nauwelijks toenemen. Het lijkt erop dat, voor NO_x althans, de pluim niet volledig bemeten is. De concentraties in C en E zijn relatief laag, die in D en F zijn nog erg hoog. Traject G-H, iets meer landinwaarts liggend, laat een hogere NO_x-concentratie zien dan het vergelijkbare traject E-F. Voor SO₂ en koolwaterstoffen daarentegen lijkt de pluim beter gevangen te zijn. Er bestaat weinig verschil tussen het E-F en het G-H traject.

De ozonconcentraties zijn omgekeerd evenredig met de NO_x-concentraties. In gebieden met 200 ppb of meer NO_x ontbreekt O₃ vrijwel geheel.

Vlucht 27-01-1989

Op grond van de gunstige weersomstandigheden is direct na de vlucht van 26-01-1989 besloten de volgende dag ook te meten. De weersituatie is weinig veranderd, zij het dat de invloed van het hogedrukgebied iets is afgenomen. De windrichting is onveranderd gebleven, de windkracht is iets toegenomen, tot 6-7 m/s op Zestienhoven. De hoogte van de menglaag is iets gestegen. De trajecten zijn gegeven in Figuur B.16.

Koolwaterstoffen

Tijdens de vlucht bleek dat een aanzuigleiding op de monstervaten niet goed gemonteerd was, waardoor ook binnenlucht bemonsterd werd. Dit manco kon tijdens de vlucht niet meer hersteld worden.

SO₂, NO_x, NO en O₃

De NO_x- en SO₂-concentraties in de voorbelaste lucht zijn ongeveer gelijk aan die van de vorige dag (Figuren B.18-B.21). Alleen het traject op 350 m hoogte laat duidelijk hogere concentraties zien, wat te maken heeft met het feit dat de menglaag nu iets hoger ligt.

De gemiddelde SO₂-concentraties op de trajecten na Den Haag (E-F) liggen iets lager (4 ppb) dan op de trajecten tussen Rotterdam en Den Haag (C-D). De SO₂-pluim uit het Rijnmondgebied heeft zich dan beter over de menglaag verspreid waardoor per traject een iets lagere concentratie wordt gemeten. De SO₂-emissie uit Den Haag en Delft is volgens de Emissieregistratie zeer laag vergeleken met die uit het Rijnmondgebied en is in deze beschouwing verwaarloosd.

De gemiddelde NO_x-concentraties zijn op vergelijkbare trajecten voor en na Den Haag vrijwel even groot. De pluimverdunding wordt blijkbaar geheel gecompenseerd door de NO_x-emissies uit Den Haag en Delft.

Voor een goede vergelijking tussen de twee dagen moet traject E-F van 27-01-1989 vergeleken worden met traject C-D van 26-01-1989. Opvallend verschil is dat de NO_x-concentraties vrijwel gehalveerd blijken te zijn, van ruim 220 ppb op 26-01-1989 naar circa 120 ppb op 27-01-1989. De SO₂-concentraties in de belaste lucht op 27-01-1989 zijn slechts een paar ppb lager dan de vorige dag.

Op beide dagen is de toeneming van de SO₂-concentratie in de onderste 200 m van de menglaag na passage van het Rijnmondgebied zeer gering, ongeveer 5 ppb. De toeneming van de NO_x-concentratie is op de 26ste circa 150 ppb, op de 27ste slechts 50 ppb. Dit wijst erop dat de NO_x/SO₂-emissieverhouding de 26ste duidelijk hoger is geweest dan op de 27ste.

Vlucht 24-05-1989

Nederland ligt onder invloed van een hogedrukgebied dat zijn kern boven West-Rusland heeft. De wind komt uit het zuidoosten en heeft een snelheid van 5 m/s aan de grond. De aangevoerde lucht is afkomstig uit Zuid-Duitsland (Figuur B.23). De grondtemperatuur loopt op tot ongeveer 28°C. 's Middags is de temperatuuropbouw instabiel tot aan 1300 meter waarboven een licht inversie ligt. Boven in de menglaag is de wind krachtiger dan aan de grond, de windrichting is dezelfde.

De trajecten direct na het Rijnmondgebied zijn slechts 20 km lang. De monsters zijn in twee delen opgenomen, er is in beide richtingen op dezelfde hoogte bemonsterd, wat te zamen één monster opleverde. De trajecten zijn weergegeven in Figuur B.22.

Koolwaterstoffen

De profielen van propaan, de butanen en de pentanen zijn vrijwel gelijkvormig (Figuur B.27). Een min of meer constante verhoging op alle hoogten in de menglaag in de derde groep (E-F) en een zeer forse verhoging op 600 m hoogte direct voor de kust (C-D). De concentraties op 300 m en 900 m van deze tweede groep sluiten vrij goed aan op de profielen van de derde groep. Alleen voor n-butaan wordt op 300 m ook een zeer hoge concentratie gevonden. Voor propaan wordt een verdubbeling in concentratie gevonden (van A-B naar E-F). Voor acetyleen is de zaak wat minder duidelijk omdat de analyse slechts één bruikbaar punt voor de voorbelasting opleverde. Opgemerkt kan worden dat de trajecten E-F iets beïnvloed kunnen zijn door gedeeltelijke inmenging van de Den Haag-pluim. Het patroon van de op tenax gemonsterde koolwaterstoffen is iets grilliger maar duidelijk komt naar voren dat de concentraties flink verhoogd zijn.

De metingen laten zien dat er in de menglaag, ondanks thermische convectie, een verticale gradiënt is in de voorbelaste lucht. De Moerdijk-getallen sluiten goed aan bij de concentraties in de voorbelaste lucht.

SO₂, NO_x, NO en O₃

De ozonconcentraties zijn vrij hoog, 70-80 ppb (Figuren B.24-B.26, B.28). NO is vrijwel niet aanwezig, 1-3 ppb. Ook de SO₂- en NO_x-concentraties zijn laag, een toeneming na het Rijnmondgebied is echter wel zichtbaar. De SO₂- en NO-concentraties boven de menglaag op 2000 m zijn nul. Ozon- en oxidantconcentraties zijn op 2000 m duidelijk lager dan op 1500 m, wat aantoont dat de verhoging van ozon en oxidant in de menglaag een gevolg is van verhoogde productie in de menglaag en niet van meer toevoer van ozon vanuit de vrije troposfeer.

Vlucht 15-06-1989

Nederland lag de voorafgaande dagen onder de invloed van een hogedrukgebied dat voor aanzienlijke verhoging van de oxidantconcentraties zorgde (Schokkin et al., 1990).

Door het wegtrekken van het hogedrukgebied naar Noord-Rusland is de wind gedraaid van oost naar noordwest (zie ook de trajectoriën, Figuur B.30). De wind is zwak, gestuurd door een zwakke rug van hoge luchtdruk boven de Noordzee. Overdag is de menglaag instabiel tot 2 km hoogte, daarboven neutraal. De maximum grondtemperatuur op Zestienhoven is 23°C. De trajecten zijn weergegeven in Figuur B.29.

Koolwaterstoffen

De toeneming in concentraties van propaan, butanen en pentanen is vrij fors (Figuur B.35). Acetyleen levert een onduidelijk beeld op, de menglaaggemiddelde concentraties voor en na het Rijnmondgebied zijn vrijwel even hoog. Propeen werd niet gedetecteerd. Opvallend is dat de op traject G-H gemeten waarden (behalve i-pentaan) hoger zijn dan de op E-F gemeten concentraties. Het verschil is evident op 300 m hoogte, op 600 m gering. Traject G-H ligt vrijwel boven meetstation Moerdijk. De gemiddelde concentraties in Moerdijk liggen goed in het verlengde van het verticale G-H profiel. Opgemerkt moet worden dat de spreiding van de uurgemiddelde Moerdijk-concentraties binnen de vier uur dat de totale vlucht duurde groot is, hoewel de windrichting constant was.

SO₂, NO_x, NO en O₃

De SO₂- en NO_x-concentraties in de voorbelaste lucht zijn, ondanks de herkomst van de voorbelaste lucht, laag (Figuren B.31-B.34, B.36). Op de vlucht van 24 mei werden twee keer zo hoge NO_x-concentraties gemeten. NO is vrijwel afwezig, minder dan 1 ppb. De ozonconcentratie is hoog, circa 100 ppb. Opvallend is, ondanks het ontbreken van NO, een vrij grote O₃-variatie in de voorbelaste lucht (B-A; 1000 m) van ongeveer 30 ppb.

De SO₂-pluim lijkt goed ingevangen te zijn binnen het traject C-D. De NO_x-pluim is veel breder en oostelijk van punt D zijn de NO_x-concentraties nog steeds hoog. Ook in de vlucht van 26 januari kwam naar voren dat de NO_x-pluim veel breder is dan de SO₂-pluim. De toeneming van SO₂ en NO_x is vrijwel even groot, circa 13 ppb. De NO-concentratie op C-D is ongeveer 2 ppb.

Binnen het traject C-D liggen de punten E-F (zie Figuur B.29) die, naar verwachting, het hart van de Rijnmondpluim zouden moeten omvatten. Afgaande op de NO_x- en SO₂-profielen uit E-F heeft het traject iets te westelijk gelegen. Voor beide stoffen is in de westflank een tweede maximum zichtbaar.

15 km Zuidoostelijker ligt het traject G-H. Hier lijkt het erop dat ook voor SO₂ de oostelijke flank van de pluim gemist is. De trajectgemiddelde concentraties zijn beduidend lager dan op traject C-D op dezelfde hoogte, bijna een factor twee. De trajectgemiddelde NO_x-concentraties op G-H zijn eveneens bijna een factor twee lager dan op C-D. Deze trajectgemiddelde verlaging is merkwaardig omdat de koolwaterstofconcentraties op G-H juist hoger blijken te zijn dan op C-D.

4.2 Emissieberekeningen

Uit de concentratiemetingen zijn emissies berekend volgens de in paragraaf 3.1 besproken methode. In Appendix B zijn per vlucht tussenresultaten getabelleerd, evenals de waarden voor de windsnelheid en pluimbreedte. Ook is vermeld welke concentraties zijn gebruikt bij extrapolatie naar de top van de menglaag, indien nodig. Extrapolatie naar grondniveau is altijd gebeurd door de grondconcentratie gelijk te stellen aan de waarde uit het laagst gelegen traject van de bijbehorende groep. Voor de reactieve stoffen is een schatting gemaakt van het verlies door afbraak of depositie (zie Tabel 4.1). Een overzicht van de emissie-schattingen per vlucht is gegeven in Tabel 4.2.

Tabel 4.1 Procentueel concentratieverlies door chemische reacties en/of depositie.

voor : percentage dat de voorbelaste concentraties **lager** zouden zijn als vlak voor de bron gemeten zou zijn.

na : percentage dat de belaste concentraties **hoger** zouden zijn als vlak na de bron gemeten zou zijn.

	Basisgegevens voor berekening verlies					
vlucht	26/01/89	27/01/89	24/05/89	24/05/89	15/06/89	
	C-D	E-F	E-F	C-D	C-D	
reistijd voor (min)	30	25	90	90	110	
reistijd na (min)	75	60	110	65	60	
menglaaghoogte (m)	350	350	1500	1500	1500	
OH-concentratie (molec/cm ³) ¹⁾	2.E05	2.E05	2.E06	2.E06	2.E06	
O ₃ -concentratie (ppb)	25	25	80	80	100	
NO ₂ percentage in de NO _x	80 ²⁾	80	80	80	90	
Stof	Verlies (%)					
	voor	na	voor	na	voor	na
SO ₂ ³⁾	4	10	4	10	4	3
NO _x ⁴⁾	1	6	1	6	17	12
etheen		1				
propeen	1	4			34	26
xyleen					23	17
n/i-pentaaan					4	3
n/i-butaan					3	2

1) geschatte typische seizoenwaarden

2) gelijk verondersteld aan de wel gemeten NO₂ op 27/01/1989

3) V_{dep}: 0,8 cm/s

4) V_{dep}: 0,6 cm/s

Tabel 4.2 Overzicht van berekende emissies van koolwaterstoffen, SO₂ en NO_x per vlucht.

Stof	Emissies (ton/dag) ¹⁾													
	2-10-87 I	2-10-87 II	26-01-89		27-01-89		24-05-89 E-F		24-05-89 C-D		15-06-89 0-1000		15-06-89 0-1500	
			C ²⁾		C		C		C		C		C	
ethaan			31				60		61		17		20	
etheen			18	19										
acetyleen			5				4		7		2			
propaan			50				69		82		40		46	
propeen			15	16			9	26	6	12				
n-butaan			61				52	60	63	69	47	49	55	57
i-butaan			30				20	23	21	24	18	18	21	21
n-pentaan			36				13	18	22	25	28	30	29	31
i-pentaan			41				42	52	53	59	49	53	55	58
benzeen	28	5					39		9					
p,m-xyleen	28	18					21	37	8	14				
1,1,1-trichloorethaan							47		22					
trichlooretheen							51		16					
tetrachloormethaan							33		14					
tetrachlooretheen							100		37					
o-xyleen	9	5												
tolueen	53	105												
ethylbenzeen	16	7												
SO ₂			110	190	130	220	380	420	280	310	360	380	440	460
NO _x (in NO ₂ equivalent)			2030	2220	940	1080	440	960	290	530	220	310	260	370

1) emissieschattingen van 2-10-87 (I en II) zijn zeer onzeker

2) C: inclusief correctie voor chemische afbraak en depositie (Tabel 4.1)



Uit Tabel 4.2 blijkt dat de emissieschattingen van de lagere koolwaterstoffen relatief weinig variatie tonen. Per stof liggen de hoogste en laagste schattingen binnen een factor 2, behalve voor ethaan dat moeilijker te bepalen is dan de overige lage koolwaterstoffen (zie Appendix A), acetyleen en propeen. De acetyleenconcentraties in de belaste lucht weken heel weinig af van die in de voorbelaste lucht waardoor de spreiding en de onzekerheid relatief groot zijn. Voor propeen (en etheen) geldt dat onder winterse omstandigheden een duidelijke concentratietoename wordt waargenomen maar dat onder zomerse omstandigheden de concentraties zo laag zijn dat ze of niet detecteerbaar zijn of dat de verschillen tussen voorbelaste en belaste lucht zeer gering zijn. Zo is propeen de enige stof uit deze groep met een lagere emissieschatting uit het C-D traject op 24-05-1989 dan uit het E-F traject. Ook blijkt voor propeen de correctie aanzienlijke verschillen op te leveren. De schattingen voor de zomervluchten worden meer dan verdubbeld door toepassing van deze correctie.

De variatie in de emissieschattingen van benzeen en p,m-xyleen is ongeveer een factor vier (gebaseerd op één vlucht, 24-05-1989). De onzekerheidsmarge in de monsterneming en analysemethoden is voor deze groep stoffen veel groter dan voor de lagere koolwaterstoffen. Dit onderwerp wordt elders in dit hoofdstuk besproken.

Uit de Tabellen 4.1 en 4.2 blijkt dat in achtneming van depositie voor SO_2 leidt tot een aanzienlijke bijstelling van de emissieschatting wanneer de menglaag laag is. Voor NO_x blijkt depositie iets minder van belang en domineert 's zomers de correctie voor chemische afbraak. De spreiding in SO_2 -emissieschattingen is iets meer dan een factor twee. De variatie in NO_x -emissieschattingen is groot: een factor zes. Opvallend is het verschil tussen de twee opeenvolgende dagen, 26-01-1989 en 27-01-1989. Een verklaring voor dit grote verschil is niet goed te geven.

De emissies op 24 mei 1989 zijn op twee manieren geschat, volgend uit traject C-D en E-F. Het traject C-D, direct voor de kust, was midden in de pluim gepland, zodat, naar verwachting de emissies uit dit traject iets hoger zijn dan die volgend uit E-F. Met uitzondering van propeen, blijkt dat voor de lagere koolwaterstoffen inderdaad het geval te zijn, hoewel de verschillen niet significant zijn. Voor NO_x en SO_2 is de situatie juist andersom, het C-D traject levert aanzienlijk lagere emissieschattingen dan het E-F traject. Het verschil is voor NO_x bijna een factor twee. Extra bijmenging vanuit de Den Haag-pluim is waarschijnlijk gering en kan dit verschil niet verklaren.

4.3 Foutenmarges

De eerste vier van de in paragraaf 3.5 besproken fouten hebben een onzekerheidsmarge voor de verticale profielen tot gevolg. Het effect op de fout in de emissieschatting hangt af van het relatieve verschil tussen de profielen van voorbelaste en belaste lucht. Is dit verschil gering dan leidt zelfs een kleine onzekerheidsmarge in de profielen tot een grote marge in de emissieschatting.

Voor lagere koolwaterstoffen is de foutenmarge per meetpunt geschat op 20%, voornamelijk veroorzaakt door het ontbreken van een precieze reproduceerbaarheid van de metingen. Voor de op tenax bemonsterde hogere koolwaterstoffen is de foutenmarge groter, veroorzaakt door een relatief grote spreiding in de blanco-bepaling.

De foutenmarge is bepaald door extremen in de profielen te bepalen (zie ook paragraaf 3.5). Voor ieder punt is een boven- en ondergrens geschat. Vrijwel alle profielen zijn opgebouwd uit drie punten. Het verschil tussen de extremen van twee profielen (voorbelasting hoog en belasting laag of voorbelasting laag en belasting hoog) heeft een waarschijnlijkheid van één uit 64 combinaties. De aldus verkregen marges zijn door drie gedeeld om een maat voor de standaardafwijking te verkrijgen.

De fout in de windsnelheid is op 30 procent geschat. De fout die ontstaat uit schatting van de hoeveelheid afgebroken stof werkt op dezelfde manier door in de verticale profielen als de fouten uit analyse en reproduceerbaarheid. Deze fout is daarin verdisconteerd voor de niet-inerte stoffen.

De aldus verkregen relatieve standaardafwijkingen bleken voor de meeste stoffen 40 à 50% te bedragen. Hogere waarden hadden propeen, xyleen en benzeen (circa 60%) en acetyleen met ruim 70%. Deze marges zijn toegepast op de in Tabel 4.3 gegeven gemiddelde emissies. Het blijkt dat de spreiding in berekende emissies per vlucht (zie Tabel 4.2) voor vrijwel alle stoffen binnen de standaardafwijking valt. Uitzondering hierop is emissie van NO_x die een spreiding vertoont die veel groter is dan de berekende standaardafwijking.

Tabel 4.3 *Berekende emissies, foutenmarges en jaargemiddelde emissies uit het Rijnmondgebied volgens Emissieregistratie 1990.*

Stof	Berekende emissies (ton/dag) gemiddeld over alle vluchten	Marges (ton/dag)	E.R. '90 individueel (ton/dag)	E.R. '90 collectief (ton/dag)	E.R. '90 totaal (ton/dag)
ethaan	38	21 - 55	1,3	0,7	2,1
etheen	19	9 - 28	0,4	4,4	4,8
acetyleen	4	1 - 8	0,3	3,2	3,5
propaan	57	31 - 83	3,4	1,7	5,1
propeen	18	8 - 28	1,4	1,9	3,3
n-butaan	59	32 - 86	14,3	2,4	16,7
i-butaan	23	13 - 34	3,6	1,6	5,2
n-pentaaan	28	15 - 40	5,0	1,6	6,6
i-pentaaan	53	29 - 76	10,0	3,2	13,2
benzeen	24	10 - 38	1,0	1,6	2,6
p,m-xyleen ¹⁾	26	11 - 41	2,3	3,2	5,5
1,1,1-trichloorethaan	34	19 - 49			
trichlooretheen	34	22 - 45			
tetrachloormethaan	24	13 - 34			
tetrachlooretheen	69	46 - 92			
SO ₂	330	180 - 480	240	45	285
NO _x (in NO ₂ equivalent)	900	490 - 1300	121	103	224

1) Registratie: alle xylenen, dus ook ortho-xyleen.

4.4 Vergelijking met Emissieregistratie-gegevens

Tabel 4.3 laat zien dat, met uitzondering van acetyleen en SO₂, de berekende emissies van alle stoffen significant hoger zijn dan de geregistreerde emissies. De geregistreerde emissies van acetyleen en SO₂ liggen binnen de standaardafwijking van de gemiddelde berekende emissies.

Dat de berekende SO₂-emissie niet significant afwijkt van de geregistreerde emissie valt waarschijnlijk terug te voeren op het feit dat de SO₂-emissie in het Rijnmondgebied gedomineerd wordt door een paar zeer sterke bronnen en dat het zwavelgehalte van de brandstof

goed bekend is waardoor de geregistreerde emissie van SO_2 nauwkeuriger is dan die van koolwaterstoffen en NO_x . Dat de uit metingen verkregen NO_x -emissies sterk afwijken van de Emissieregistratie-gegevens is verrassend. Uit de emissiemetingen van de individuele vluchten valt op dat de twee wintervluchten erg hoge NO_x -emissies opleverden en ook dat de correctie voor verlies, juist in de zomer, een zeer forse bijstelling tot gevolg heeft.

De uit de metingen berekende emissies hebben betrekking op emissies gedurende een aantal uren van de meetdag. Jaargemiddelde emissies kunnen hiervan afwijken indien er sprake is van een sterke dagelijkse gang in de emissies. Een groot aantal nauwelijks te kwantificeren factoren kan leiden tot verschillen tussen bekende, geregistreerde emissies en gemeten emissies. Te denken valt aan:

- 1) temperatuurvariatie op de meetdagen
- 2) seizoensinvloed
- 3) o.m.-factoren
- 4) nauwkeurigheid van emissiefactoren
- 5) uitmiddeling van kortstondige reguliere emissies
- 6) calamiteiten
- 7) ontbrekende bronnen, bijvoorbeeld het ontluchten van tankers, illegale lozingen of onbekende bronnen
- 8) inmenging van buiten het Rijnmondgebied geëmitteerde stoffen.

ad 1.

De dagelijkse temperatuurvariatie heeft een belangrijke invloed op de emissie door ademverliezen bij opslagtanks. De emissie is evenredig met de wortel uit het dagelijks temperatuurverschil en vindt plaats tijdens de fase van opwarming (tot circa 14.00 u). De emissies uit opslagtanks op een warme dag over een periode van enkele uren overdag zullen aanzienlijk hoger zijn dan de jaargemiddelde emissies. Als de koolwaterstofemissies uit het Rijnmondgebied gedomineerd worden door emissies uit opslagtanks dan is de variatie in ademverliezen een aannemelijke verklaring voor het grote verschil tussen berekende en jaargemiddelde geregistreerde emissies. Verwacht mag dan worden dat de emissies op de twee zomervluchten duidelijk hoger zijn dan die op 26-01-1989 toen de temperatuurvariatie veel minder was. De berekende emissies van de lagere koolwaterstoffen blijken voor 15-06-1989 lager te zijn dan voor 26-01-1989. Hoewel de onzekerheidsmarges groot zijn is in deze cijfers een dominerende invloed van emissies door ademverliezen niet zichtbaar. Het belang van ademverliezen als verklaring van de verschillen tussen berekende en geregistreerde emissies blijft onduidelijk.

ad 2.

De variatie in ruimteverwarming is geen aannemelijke verklaring omdat emissies van deze categorie betrekkelijk klein zijn.

ad 3.

De onzekerheid in de o.m.-factoren is behoorlijk groot. Echter voor een groot aantal stoffen worden grote verschillen geconstateerd. Bijstelling van de o.m.-factoren zou slechts voor één of twee stoffen overeenkomstige emissies kunnen geven, maar voor de overige stoffen juist tot grotere discrepanties leiden.

ad 4.

De onzekerheid in emissiefactoren kan groot zijn. Een factor twee of meer is niet onwaarschijnlijk (Ellis and Lackaye, 1989).

De emissies van butanen en pentanen worden volgens de registratie en de gebruikte o.m.-factoren gedomineerd door hun aandeel in de stofgroep 1051 (alifatische emissies C₂-C₁₀). Opschroeven van de emissiefactoren die ten grondslag liggen aan de 1051-emissies met een factor drie zou voor deze stoffen de geregistreerde emissies in overeenstemming brengen met de metingen.

ad 5.

Kortstondige emissies kunnen weliswaar voor een paar stoffen op een paar dagen tot flink verhoogde emissies zorgen, het is onaannemelijk dat dit precies gebeurd is op de drie succesvolle meetdagen en dat dit voor alle gemeten stoffen het geval zou zijn geweest. Door het grote aantal activiteiten in het Rijnmondgebied, waardoor de kans op een kortstondige emissie ergens in het Rijnmondgebied groot is, zal bovendien het effect van grote variaties in emissies van dag tot dag gedempt worden.

ad 6.

Van calamiteiten in het Rijnmondgebied die tot grote emissies zouden kunnen leiden op of vlak voor de meetdagen is niet bekend.

ad 7.

Het ontluchten van tankers in de haven is een activiteit die nog niet geregistreerd wordt. Er bestaan wel plannen om dit in de toekomst te doen. Bij het ontluchten van tankers worden enorme hoeveelheden vluchtige koolwaterstoffen geëmitteerd.

Illegale lozingen vinden plaats, doch het is niet bekend om welke hoeveelheden het gaat en welke emissies dit gevolg heeft.

Wat betreft onbekende bronnen kan gewezen worden op lekverliezen bij de distributie van aardgas door het net. Gezien de enorme hoeveelheid aardgas die door het aardgasnet gaat kan een procentueel klein verlies reeds grote emissies opleveren, vooral van alifatische koolwaterstoffen.

ad 8.

De metingen van de op 26-01-1989, 27-01-1989 en 15-06-1989 uitgevoerde vluchten zijn beïnvloed door emissies uit de Haagse regio. De koolwaterstof- en NO_x-emissies uit deze regio zijn relatief klein (20-30%) vergeleken met de emissies uit het Rijnmondgebied. Deze bronnen (op jaargemiddelde basis) zijn niet de verklaring voor het grote verschil tussen berekende en jaargemiddelde geregistreerde emissies.

De NO_x-profielen van de vlucht op 24-05-1989 zijn beïnvloed door emissie uit de Amercentrale die, op jaargemiddelde basis, bijna 40% van de NO_x-emissie uit het Rijnmondgebied bedraagt. Hoewel deze bijdrage substantieel is, is het echter niet voldoende om het grote verschil tussen de voor die dag berekende NO_x-emissie en de jaargemiddelde geregistreerde emissie te verklaren.

Analyse van het emissiebestand viel buiten het kader van het onderzoek. De hierboven genoemde punten zijn daarom slechts summier toegelicht. Op grond van de hier gegeven overwegingen lijkt het aannemelijk dat de punten 2, 3, en 8 niet voldoende in staat zijn de in Tabel 4.3 gepresenteerde verschillen te verklaren.

5. BESCHRIJVING VAN HET FOTOCHEMISCHE MODEL

Met een fotochemisch model is het oxidantvormend vermogen van de koolwaterstof-emissies uit het Rijnmondgebied onderzocht. De effectiviteit van emissiereducties in het Rijnmondgebied gedurende situaties met verhoogde oxidantniveaus is bestudeerd. Als tweede doel werd beoogd na te gaan of het model de waargenomen concentratieveranderingen met de in Hoofdstuk 4 besproken emissies kan simuleren. In het bijzonder voor de reactieve koolwaterstoffen is met het model de chemische afbraak te kwantificeren.

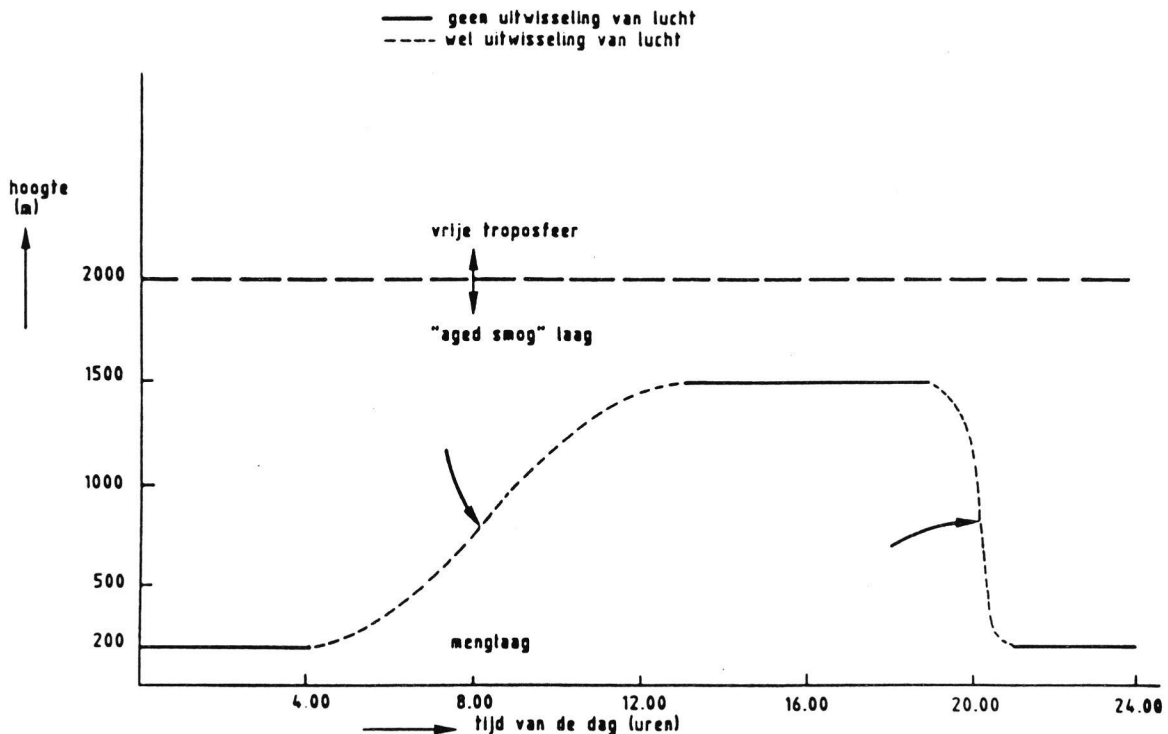
Het model is gebaseerd op het doosmodel van Hough en Derwent (1987) dat destijds gebruikt is om de oxidantvorming van de emissies uit Londen te bestuderen. De doos representeert een luchtpakket dat, afhankelijk van de windsnelheid, gedurende een aantal uren de Rijnmondemissies opneemt. Voor en na het Rijnmondgebied worden in de simulatie gemiddelde Nederlandse emissies gebruikt. De doos heeft een breedte (de richting loodrecht op een denkbeeldige windrichting) van 30 km, een lengte van 20 km en een menglaaghoogte die varieert tussen 200 en 1500 m.

De meetgegevens van de vlucht van 24-05-1989 zijn vergeleken met de door het doosmodel berekende concentraties.

5.1 Meteorologie

In het oorspronkelijke model van Hough en Derwent wordt de menglaag als een homogeen gemengde laag beschouwd. In de ochtend en het begin van de middag gedurende de tijd dat de menglaag groeit, wordt achtergrondlucht ingemengd in de menglaag. De snelheid waarmee dat gebeurt is evenredig met de groei van de menglaag. De achtergrondlucht is gedefinieerd door gekozen vaste concentraties van een aantal stoffen met een relatief lange levensduur waaronder ozon.

In het voor dit project gebruikte model is gekozen voor een concept met twee lagen: de onderste laag is de menglaag, daarboven bevindt zich de zogenaamde 'aged smog' laag (zie Figuur 5.1). Het idee achter het concept van een 'aged smog' laag is dat 's ochtends de vervuiling die de vorige dag gevormd is en die door de dagelijkse gang van de menglaag in de 'aged smog' is achtergebleven weer beschikbaar is en opgenomen wordt in de menglaag. Uit diverse studies is gebleken dat dit voor de beschrijving van fotochemische episoden een werkzaam concept is.



Figuur 5.1 Het dagelijks verloop van de menglaaghoogte.

De top van de menglaag is 's nachts 200 meter. In de periode tussen zonsopkomst tot aan 13.00 uur 's middags groeit de menglaag van 200 tot 1500 meter, aanvankelijk langzaam, halverwege de ochtend vrij snel en vervolgens weer vrij langzaam. Van 13.00 uur 's middags tot 45 minuten voor zonsondergang blijft de top van de menglaag constant op 1500 meter. Gedurende de periode 45 minuten voor tot 45 minuten na zonsondergang daalt de top van de menglaag weer tot 200 meter.

De lucht in de 'aged smog' laag bevindt zich tussen de top van de menglaag en een vaste bovengrens op 2000 meter. De lucht uit de 'aged smog' laag wordt 's ochtends, gedurende het stijgen van de menglaag, gemengd in de menglaag. Dit proces beïnvloedt dan niet de concentraties in de 'aged smog' laag. 's Avonds, wanneer de menglaag daalt, wordt lucht uit de menglaag gemengd in de 'aged smog' laag. Dit proces is niet van invloed op de concentraties in de menglaag. Er is geen uitwisseling tussen beide lagen wanneer de menglaaghoogte constant is. Een overzicht is gegeven in Tabel 5.1.

Tabel 5.1 Het dagelijks verloop van de uitwisseling van lucht tussen menglaag en 'aged smog' laag.

Tijdperiode	Inmenging van lucht in de menglaag	Inmenging van lucht in de 'aged smog' laag
0.00 u → zonsopkomst	0	0
zonsopkomst → 13.00	$\frac{\partial C_m}{\partial t} = \frac{1}{h} \frac{\partial h}{\partial t} (C_{AS} - C_M)$	0
13.00 u → 0.45 voor zonsondergang	0	0
0.45 u voor zonsondergang → 0.45 u na zonsondergang	0	$\frac{\partial C_{AS}}{\partial t} = \frac{1}{h_{top} - h} \frac{\partial h}{\partial t} (C_M - C_{AS})$
0.45 u na zonsondergang → 24.00 u	0	0

C_m : concentratie in de menglaag

C_{AS} : concentratie in de 'aged smog' laag

h : menglaaghoogte

h_{top} : bovengrens van de 'aged smog' laag (in dit geval: 2000 m)

Tussen de 'aged smog' laag en de vrije troposfeer (de achtergrondlucht) wordt lucht uitgewisseld met een karakteristieke tijd van 120 uur (Pleune, 1990). In Tabel 5.2 zijn de vaste concentraties van een aantal stoffen in de vrije troposfeer gegeven. Deze waarden zijn ontleend aan berekende achtergrondconcentraties (Roemer en van den Hout, 1988). Zij komen bovendien goed overeen met uit vliegtuigmetingen verkregen concentraties (Rudolph et al., 1982 en Tille et al., 1985). De concentraties van de overige stoffen zijn nul gesteld.

De lichtintensiteit in het model heeft een dagelijkse gang die representatief is voor 21 juni, 50° N. De temperatuur blijft voor beide lagen constant op 20°C. De concentratie van waterdampmoleculen komt overeen met een waterdampdruk van 12 millibar en is constant gedurende het dagverloop. De windsnelheid en windrichting zijn impliciet in het model vervat via de beschouwde verblijftijd van het luchtpakket boven een gebied van gegeven afmetingen.

Het proces van horizontale diffusie is niet in het model verdisconteerd. Dit is geen bezwaar voor zover het de simulatie van de voorbelaste lucht tot aan het Rijnmondgebied betreft. Dit traject is louter bedoeld om een luchtpakket met zekere precursor concentraties aan te bieden dat chemisch in evenwicht is. Echter, het ontbreken van horizontale diffusie gaat wel een rol spelen tijdens en na passage van het Rijnmondgebied wanneer concentratiever-

schillen met de achtergrond ontstaan. De implicatie hiervan op de geldigheid van de simulatie komt aan de orde in paragraaf 5.5.

Tabel 5.2 Concentraties in de vrije troposfeer zoals gebruikt in het model.

Stof	Concentratie (ppb)	Stof	Concentratie (ppb)
C ₂ H ₆	3	benzeen	0,5
C ₂ H ₄	0,2	tolueen	0,2
C ₂ H ₂	0,5	m,o,p-xyleen	-
C ₃ H ₈	1,5	ethylbenzeen	-
C ₃ H ₆	0,1	styreen	-
n-C ₄ H ₁₀	0,4	CO	200
i-C ₄ H ₁₀	0,4	SO ₂	1
n-C ₅ H ₁₂	0,3	NO	-
i-C ₅ H ₁₂	0,3	NO ₂	1
1-C ₄ H ₈	-	PAN	0,5
2-C ₄ H ₈	-	PPN	0,01
C ₄ H ₆	-	HNO ₃	1
C ₆ H ₁₄	0,2	O ₃	60

5.2 Chemie

Het stelsel van chemische vergelijkingen in het model is dezelfde als in Hough en Derwent (1987) met toevoeging van de reacties van benzeen, hexaan, butadieën, styreen en hun volgprodukten. De volledige chemie omvat 195 stoffen in 357 reacties. Voor 14 stoffen is ook depositie ingebracht. Voor de integratie van het stelsel vergelijkingen is gebruik gemaakt van het Facsimilé/Chekmat pakket dat toegesneden is op grote stelsels stijve differentiaalvergelijkingen (Curtis and Sweetenham, 1987).

Vanwege het lokale effect van de Rijnmondemissies is ook gekeken naar mogelijk zeer specifieke oorzaken voor lokale smogvorming. In gebieden met relatief hoge chloor-emissies kan de fotochemie sterk beïnvloed worden door het chloorradicaal dat ontstaat uit fotodissociatie van Cl₂ (Hov, 1985). Het chloorradicaal reageert met de van belang zijnde koolwaterstoffen circa een factor tien sneller dan het OH-radicaal. In het door Hov onderzochte gebied, in de Noorse provincie Telemark bedroeg de chlooremisatie 1,7 ton per dag. De chlooremisatie in het Rijnmondgebied is volgens de Emissieregistratie 20 kg per dag. De bijdrage van chloor tot de fotochemie in het model is aldus minder dan tien procent ten opzichte van het OH-radicaal. De chloorchemie is niet opgenomen in het model. Het is

echter niet uitgesloten dat in pluimen afkomstig van chloorbronnen het chloorradicaal wel een aanzienlijke rol speelt. Dergelijke kleinschalige effecten kunnen in dit model niet verdisconteerd worden. Het belang ervan op de doosgemiddelde chemie is niet geheel duidelijk maar lijkt klein.

5.3 Emissies

De emissies in het model zijn onderscheiden in Rijnmondemissies en zogenaamde voor/na-emissies. Gedurende de tijd dat het luchtpakket zich voor of na het Rijnmondgebied bevond zijn emissies van de laatste categorie gebruikt. De omvang van de emissies voor NO_x , CO, SO_2 en totaal koolwaterstoffen is evenredig met de gemiddelde Nederlandse emissies voor die stoffen. De Nederlandse emissie van het totaal aan koolwaterstoffen is opgesplitst naar individuele stoffen, rekening houdend met de metingen van de voorbelasting van de te simuleren vlucht op 24-05-1989.

De Rijnmondemissies zijn voor zover mogelijk gelijk aan de in Hoofdstuk 4 berekende emissies. Voor de stoffen waarvoor berekening niet mogelijk was zijn de gegevens uit de Emissieregistratie genomen. Een overzicht van de emissies is gegeven in Tabel 5.3. De Rijnmondemissie van NO_x is iets lager genomen dan die uit Tabel 4.3 om beter in overeenstemming te zijn met de gemeten NO_x -emissies uit de zomervluchten (Tabel 4.2).

5.4 Initialisatie

De initialisatiefase heeft als doel het luchtpakket chemisch in evenwicht te brengen (met een dagelijkse gang) waarbij de concentraties van de belangrijkste precursors en ozon ongeveer dezelfde waarden dienden te hebben als de gemeten concentraties van de voorbelasting van het Rijnmondgebied. Dit gebeurde door, uitgaande van zekere startwaarden voor de belangrijkste stoffen, het model 4 dagen te integreren met gemiddelde Nederlandse emissies (Tabel 5.3). Na 3-4 dagen was de samenstelling van de lucht in het model redelijk stationair. Het bleek dat de berekende NO_x -concentratie veel te laag was. Door op de vijfde dag tussen 0.00 uur en 12.00 uur een drie keer zo hoge NO_x -emissie toe te passen werd een redelijke overeenstemming bereikt tussen gemeten en berekende NO_x .

Aannemelijk is dat het luchtpakket dat op 24 mei 1989 boven Rotterdam aankwam hogere dan gemiddelde emissies heeft opgenomen gedurende de voorafgaande twaalf uren. Volgens de trajectoriën is het luchtpakket over Luik en Zuid-Limburg gegaan en is het bovendien op korte afstand Antwerpen gepasseerd.

Tabel 5.3 Emissies in het model.

Stof	voor/na-emissie (ton/dag)	Rijnmondemissie (ton/dag)
NO	20,0 (60,0) ¹⁾	400
NO ₂	0,0	30
SO ₂	13,3	330
CO	50,0	269
CH ₄	0,0	21,5
C ₂ H ₆	0,2	38,0
C ₂ H ₄	3,6	19,0
C ₂ H ₂	0,2	4,0
C ₃ H ₈	1,0	57,0
C ₃ H ₆	2,0	18,0
n-C ₄ H ₁₀	1,5	59,0
i-C ₄ H ₁₀	0,7	23,0
n-C ₅ H ₁₂	1,0	28,0
i-C ₅ H ₁₂	1,7	53,0
C ₆ H ₁₄ ²⁾	4,0	25,3 ²⁾
1-C ₄ H ₈	0,2	3,5
2-C ₄ H ₈	0,2	0,3
2-methyl-2-buteen	0,3	0,7
butadieën	0,2	3,0
benzeen	0,4	23,9
tolueen	1,5	5,3
o-xyleen	0,6	1,8
m,p-xyleen	1,2	26,0
styreen	0,1	1,1
ethylbenzeen	0,5	0,8
HCHO	0,0	1,0
CH ₃ CHO	0,0	0,1
benzaldehyde	0,0	0,1
aceton	0,0	2,0
M.E.K.	0,0	0,5
methanol	0,0	1,0
ethanol	0,0	3,9
1-penteen	0,0	0,4
2-penteen ³⁾	0,0	2,4

1) 60 ton NO_x/dag alleen gedurende laatste 12 uur van de initialisatie.

2) n-hexaan en hexanen nnb. (nnb: niet nader bekend)

3) bevat ook: pentenen nnb.

De initialisatie bestond dus uit een modelintegratie van 4 dagen met emissies zoals in Tabel 5.3 vermeld en vervolgens een modelintegratie van een halve dag (0.00 uur-12.00 uur) met dezelfde emissies en alleen voor NO_x met drie keer zo hoge emissies.

5.5 Beperkingen

Simulatie met een doosmodel is, als elk ander model, een simplificatie van de werkelijkheid. Het doel van de modelberekeningen is om de oxidantvorming door emissies van het Rijnmondgebied te bestuderen.

De samenstelling van de lucht vóórdat er Rijnmondemissies in plaatsvinden heeft invloed op de oxidantvorming van die emissies. Door de gevolgde procedure, te weten een stationaire chemische situatie van een luchtpakket op basis van meerdaagse Nederlandse emissie-historie en een afstemming op basis van de gemeten voorbelastingsconcentraties tijdens de vlucht van 24-05-1989 is een redelijke schatting van een typische voorbelastingssituatie verkregen. In werkelijkheid zullen in specifieke gevallen onder andere door de inhomogeniteit van de bronverdeling in het studiegebied van de voorbelasting, afwijkingen kunnen voorkomen met betrekking tot de chemische toestand van de lucht van de voorbelasting.

Afwijkingen die hierdoor in de modelresultaten optreden zullen in mindere mate doorwerken in de relatieve kwantificering van het effect van emissiereducties.

Intrinsieke beperkingen van het model hebben te maken met de homogeniteit van de lucht in de doos en de afwezigheid van horizontale menging met omringende lucht. De volgende punten zullen worden behandeld:

- 1) Het instantaan verspreiden van geëmitteerde stoffen over de gehele doos.
- 2) Het ontbreken van horizontale diffusie.
- 3) Het constant zijn van de menglaag.

ad 1.

De oxidantvorming is in principe niet lineair afhankelijk van de precursors. In werkelijkheid komen gedurende bepaalde tijd geconcentreerde pluimen voor. Om het belang te bepalen van de homogeniteit van de lucht binnen de doos moet de tijd waarbinnen nog sprake is van een geconcentreerde pluim vergeleken worden met de tijd die nodig is om oxidant en andere volgprodukten te vormen. Voor oxidant is de vormingstijd zo groot dat het concept van instantane verdunning niet als een bezwaar kan gelden. Bovendien kan worden opgemerkt dat het Rijnmondgebied bestaat uit een zeer groot aantal uiteenliggende bronnen.

ad 2.

Door het ontbreken van horizontale diffusie treedt onvoldoende verdunning op na passage van het Rijnmondgebied. Dit beperkt de duur van de simulatie waarbinnen het model nog werkelijkheidswaarde heeft. Een karakteristieke maat voor de horizontale diffusie wordt gegeven door σ_y (Werkgroep Verspreiding Luchtverontreiniging, 1981). Op 30 tot 40 km afstand van het Rijnmondgebied geldt: $2 \sigma_y > B$, breedte van de doos. De geldigheid van de simulatie na passage van het Rijnmondgebied is dus beperkt tot enkele uren.

ad 3.

Variatie in de menglaaghoogte is in het algemeen tussen 12.00 en 18.00 u gering. Deze aanname heeft geen essentieel effect op de modelberekeningen.

5.6 Modelberekeningen

De met het model uitgevoerde berekeningen zijn omschreven in Tabel 5.4. Het laatste gedeelte van de initialisatie (met verhoogde NO_x -emissies) duurt van 0.00 tot 12.00 uur. Gedurende twee uur, tussen 12.00 en 14.00 uur neemt het model Rijnmondemissies op (basis-run: 1503) of varianten daarop. Na 14.00 uur neemt het model weer vooremissies op met de NO_x -emissies weer op het oorspronkelijke niveau.

De berekeningen met Rijnmondemissies of varianten daarop worden vergeleken met de run (nr. 1500) waarbij het model ook tussen 12.00 en 14.00 uur vooremissies opneemt.

Er zijn ook berekeningen uitgevoerd waarbij de Rijnmondemissies uit de Emissieregistratie (ER) zijn gebruikt (run nr. 1501). Deze emissies zijn gegeven in Tabel 2.2.

Tabel 5.4 Omschrijving van modelruns. Variaties op de basisrun (1503) hebben betrekking op factoren waarmee de Rijnmondemissies worden vermenigvuldigd of op welomschreven toevoeging van emissies.

nr.	Duur van Rijnmondemissies	Omschrijving
1500	---	Alleen vooremissies (Tabel 5.3)
1501	12.00-14.00 u	ER emissies Rijnmondgebied
1503	"	basisrun: emissies Rijnmondgebied volgens metingen (Tabel 5.3)
1504	"	0,5 * K.W. , 1 * NO _x
1505	"	2,0 * K.W. , 1 * NO _x
1506	"	1,0 * K.W. , 0,5 * NO _x
1508	"	8,0 * zeer reactieve K.W. (1-buteen, 2-buteen, 2-methyl-2-buteen, butadieën, tolueen, o-xyleen, styreen, ethylbenzeen), 1 * NO _x
1509	"	als 508 plus 20 ton/dag emissies van HCHO, CH ₃ CHO, benzaldehyde, MEK, aceton, methanol, ethanol, 1-penteen, 2-penteen, 2-methyl-1-buteen, 3-methyl-1-buteen, butyleen
1510	"	als 509, echter 0,5 * NO _x

6. RESULTATEN VAN MODELBEREKENINGEN

6.1 Koolwaterstoffen, NO_x en SO₂

De met de basisrun berekende concentraties van koolwaterstoffen, NO_x en SO₂ zijn in Tabel 6.1 vergeleken met de op 24-05-1989 gemeten concentraties. De concentraties berekend op basis van de emissiegegevens uit de Emissieregistratie zijn ook vermeld. Uit de tabel komt naar voren dat de met de basisrun berekende concentratietoename goed overeenkomt met de gemeten toename van de menglaaggemiddelde concentraties.

Tabel 6.1 Overzicht van gemeten en berekende menglaaggemiddelde concentraties (µg/m³).

Stof	Gemeten; Vlucht 24/05/89		Berekend met emissies uit ER '90		Berekend met emissies uit metingen	
	traject A-B	traject E-F				
	(~ 12.00 u)	(~ 15.00 u)	12.00 u	15.00 u	12.00 u	15.00 u
ethaan	3,0	5,0	3,3	3,3	3,3	4,9
etheen	n.g. 1)	n.g.	1,9	1,3	1,9	2,0
acetyleen	0,6	0,7	0,7	0,9	0,7	0,9
propaan	1,9	4,1	1,8	1,8	1,8	4,1
propeen	0,5	1,0	0,3	0,2	0,3	0,5
n-butaan	3,1	4,7	1,9	2,4	1,9	4,3
i-butaan	1,2	1,8	1,0	1,1	1,0	1,9
n-pentaan	1,5	1,9	1,0	1,1	1,0	2,1
i-pentaan	2,8	4,1	1,8	2,1	1,8	3,9
benzeen	1,3	2,5	1,0	1,1	1,0	2,0
m+p-xyleen 2)	0,5	1,1	0,6	0,4	0,6	1,1
SO ₂	11,7	23,7	14,2	25,1	14,2	27,4
NO _x (in NO ₂ equivalent)	31,4	45,4	26,2	18,0	26,2	36,7

1) n.g. : niet gemeten

2) modelberekeningen: m+p+o-xyleen

Op basis van de modelberekeningen is te concluderen dat bij gebruik van de (jaargemiddelde) emissiegegevens uit de Emissieregistratie het niet mogelijk is de concentratieveranderingen te verklaren die door metingen worden waargenomen. De toename is zeer gering of afwezig. De zeer reactieve stoffen dalen zelfs in concentratie doordat de chemische afbraak voor die stoffen overdag groter is dan de emissie.

6.2 Oxidant

6.2.1 Modelberekeningen

Met het model is onderzocht welke invloed de Rijnmondemissies hebben op de vorming van ozon en oxidant (O_3+NO_2) op korte termijn, binnen enkele uren. De resultaten van de in paragraaf 5.6 omschreven modelruns zijn weergegeven in Appendix C.

De modelberekeningen laten zien (zie Figuur C.1 (basisrun en run vooremissies)) dat, op korte afstand van het Rijnmondgebied de oxidantvorming door de Rijnmondemissies wordt geremd. De oxidantconcentratie is lager dan wanneer er alleen Nederlandse gemiddelde emissies waren gebruikt (run: vooremissies). Dit resultaat kan worden verklaard als ook de andere runs in Figuur C.1 worden beschouwd. Verhoging van de koolwaterstofemissies in het Rijnmondgebied leidt weliswaar tot hogere oxidantvorming, verhoging van de NO_x -emissies daarentegen geeft verminderde oxidantvorming. De oxidantconcentratie blijkt bovendien procentueel gezien gevoeliger voor veranderingen in de NO_x -emissies dan in de koolwaterstofemissies. De koolwaterstofemissies van het Rijnmondgebied worden volgens Tabel 5.3 gedomineerd door de lagere koolwaterstoffen omdat voor die stoffen bijstelling op grond van metingen heeft plaats gevonden. Voor de overige koolwaterstoffen leverden de vluchten slechts incidenteel een succesvolle meting op, wat onvoldoende basis is om gefundeerde emissieberekeningen te maken. Uit de schaarse succesvolle metingen komt naar voren dat ook voor andere koolwaterstoffen de emissies vele factoren hoger zouden kunnen zijn dan volgens de Emissieregistratie. Uit Figuur C.2 (run 1508 en 1509) blijkt dat er zeer aanzienlijke koolwaterstofemissies nodig zijn om het oxidantniveau op dezelfde hoogte te brengen als dat uit de run met vooremissies. Reductie van de NO_x -emissie met 50 procent in een mengsel met relatief hoge concentraties zeer reactieve koolwaterstoffen (run 1510) geeft een significante verhoging van de oxidantconcentratie.

De modelberekeningen waarbij alleen koolwaterstofemissies veranderd werden geven voor ozon kwalitatief vrijwel dezelfde resultaten als voor oxidant. Verdubbeling van de koolwaterstofemissies in het Rijnmondgebied leidt tot een vrijwel even hoge ozontoeneming als oxidanttoeneming. Anders is het, uiteraard, met die berekeningen waarbij ook NO_x -emissies betrokken zijn. Halvering van de NO_x -emissies geeft voor ozon een verhoging die aanzienlijk sterker is dan voor oxidant. Evenzo heeft verhoging van de NO_x -emissies een sterker remmend effect op de ozonvorming dan op de oxidantvorming. De berekeningen laten zien dat op korte afstand van het Rijnmondgebied de ozonconcentraties door de Rijnmondemissies aanzienlijk lager (circa 15 ppb) zijn dan wanneer er alleen Nederlandse gemiddelde emissies waren gebruikt.

6.2.2 Koolwaterstof/ NO_x -verhouding

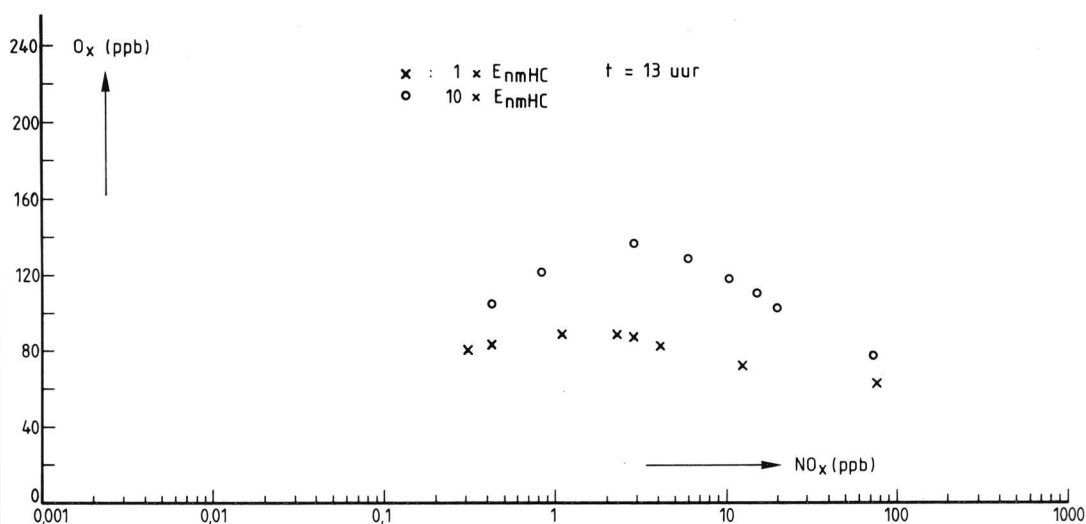
Voor de vorming van oxidant zijn koolwaterstoffen en NO_x essentieel en speelt ook de reactiviteit van het koolwaterstofmengsel een rol. Oxidatie van koolwaterstoffen levert de radicalen waaruit door reactie met NO oxidant wordt gevormd. Bekend is ook dat de verhouding van de totale koolwaterstofconcentratie en NO_x -concentratie een optimum voor de oxidantproductie heeft.

In achtergrondgebieden is de NO_x -concentratie zeer laag (< 1 ppb) waardoor NO_x de beperkende factor is. Toevoeging van NO_x (in de vorm van NO) leidt in die gevallen tot meer oxidant. Als echter de NO_x -concentraties zeer hoog worden kan een oxidantremmend proces ontstaan. Bij een overmaat aan NO_x verdwijnen er radicalen (OH en HO_2), waardoor er minder oxidant gevormd kan worden. Om een indruk te krijgen hoe de koolwaterstof/ NO_x -verhouding doorwerkt op de oxidantproductie is met een eenvoudiger één-laag model een aantal experimenten gedaan, waarbij na de initialisatiefase verschillende NO_x - en koolwaterstofemissies werden gebruikt. Voor de koolwaterstofemissies werden de Nederlandse gemiddelde emissies (Tabel 5.3) gebruikt of een tienvoud daarvan. De NO_x -emissie varieerde van circa één honderdste van de Nederlandse gemiddelde NO_x -emissie tot ruim een honderdvoud van de Nederlandse gemiddelde NO_x -emissie. De oxidantconcentratie om 13.00 u 's middags op de eerste en tweede dag als functie van de NO_x -concentratie is gegeven in Figuur 6.1.

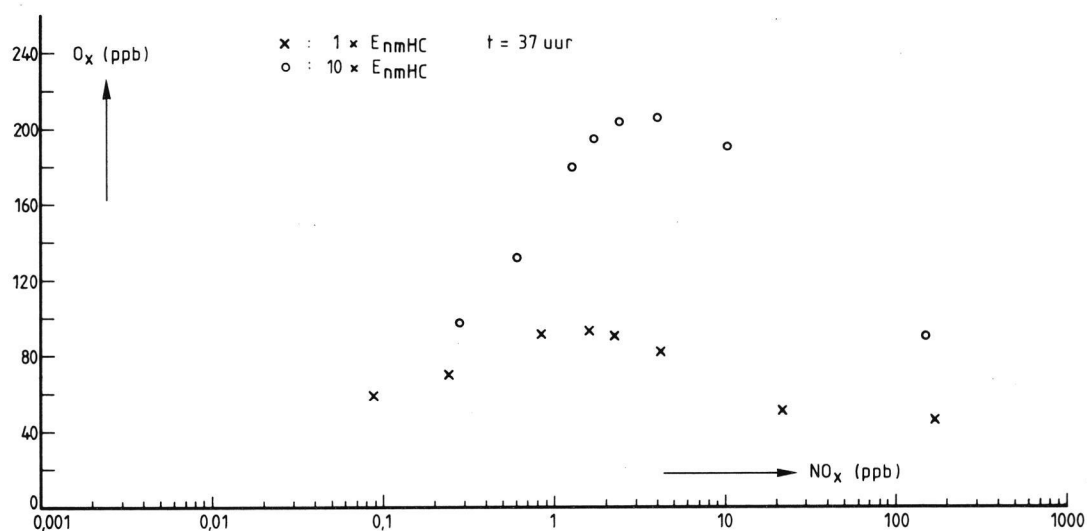
Dat het luchtmengsel nog niet in evenwicht is, zoals uit de figuur blijkt, is voor deze studie geen beperking omdat het gaat om de response van het model binnen een kort tijdbestek op grote emissie-veranderingen.

De figuur laat zien dat volgens het model het kritische punt waarbij oxidantvorming overgaat in oxidantdestructie bij een Nederlands gemiddelde koolwaterstofemissie ligt op 1-2 ppb NO_x . Bij tien keer zo hoge koolwaterstofemissies ligt het kritische punt bij 3-4 ppb NO_x . Op deze punten is ook de concentratie van het OH-radicaal maximaal. In een vergelijkbaar experiment door Lin, Trainer en Liu (1988) bleek eveneens dat het OH-radicaal een maximale concentratie heeft bij een NO_x -concentratie tussen 1 en 4 ppb. In de studie van Lin et al. (1988) werd over het gehele traject van 0,1 ppb NO_x tot 100 ppb NO_x netto oxidantproductie geconstateerd hoewel de efficiëntie van produktie afnam bij NO_x -concentraties groter dan 0,5 ppb. Een groot verschil is echter dat in de studie van Lin et al. (1988) de emissie van de niet-methaan koolwaterstoffen (NMKW) gekoppeld was aan de NO_x -emissie en wel zodanig dat de NMKW/ NO_x -concentratieverhouding 23,4 ppbc/ppb bedroeg. Deze verhouding is ongeveer een factor 5 hoger dan in de basisrun van het hier ge-

presenteerde model. Aangezien de NMKW/ NO_x -verhouding in de studie van Lin et al. (1988) constant was en hoog zal destructie van oxidant niet plaatsvinden.



Figuur 6.1a



Figuur 6.1b

Figuur 6.1 De oxidantconcentratie om 13.00 u 's middags op de eerste en tweede dag als functie van de NO_x -concentratie.

Het effect van de diverse modelruns op de oxidantconcentratie, zoals weergegeven in de Figuren C.1-C.2 kan worden afgeleid uit de vorm van het oxidantprofiel in Figuur 6.1a. De

NO_x -concentraties in de basisrun liggen ruimschoots hoger dan het kritische punt zodat 50%- NO_x -reductie een hogere oxidantconcentratie geeft.

Benadrukt wordt dat deze bevindingen slechts van toepassing zijn op luchtmengsels in de buurt van geïndustrialiseerde gebieden. Op grotere afstanden van het Rijnmondgebied zal door chemische afbraak de NMKW/ NO_x -verhouding zich zodanig wijzigen ten voordele van de koolwaterstoffen dat er wel een verhoging van de oxidantproductie verwacht mag worden. Kwantificering van deze effecten kan met lange afstands transportmodellen plaatsvinden.

6.2.3 Gemeten oxidant

De menglaaggemiddelde gemeten oxidantconcentratie in de voorbelaste en belaste lucht op een drietal vluchten is gegeven in Tabel 6.2. De door het model berekende toeneming van de oxidantconcentratie (~ 5 ppb) is duidelijk een onderschatting van de op 24 mei gemeten toeneming van 18 ppb. De concentratietoename van NO_x en de minder reactieve koolwaterstoffen na passage van het Rijnmondgebied wordt door het model wel overeenkomstig de metingen berekend. De oorzaak voor het verschil tussen berekende en gemeten oxidanttoename is niet vast te stellen, wel zijn er enkele factoren te noemen die een rol kunnen spelen. De door het model gebruikte emissies van de zeer reactieve koolwaterstoffen zouden mogelijk te laag zijn. De resultaten van run 508 en 509 (Figuur C.2) laten zien dat wel zeer forse emissies van de zeer reactieve koolwaterstoffen nodig zijn om een oxidanttoename te krijgen conform de metingen. Een tweede, niet te kwantificeren, aspect betreft de fotochemische toestand van de lucht die het Rijnmondgebied instroomt. Buitelucht, zeker boven geïndustrialiseerde gebieden, is vrijwel zeker niet in een chemisch stationaire situatie. Het zou kunnen zijn dat het luchtpakket dat op 24 mei het Rijnmondgebied bereikte meer volgprodukten (zoals aldehyden en ketonen) bevatte en dus een groter oxidantvormend vermogen had dan op grond van de precursorconcentraties verwacht kan worden. Ook hier geldt dat de concentraties van dit soort volgprodukten flink verhoogd dienen te zijn alvorens een effect op de oxidantconcentratie merkbaar wordt.

Interessant is het om de metingen van de twee zomerse vluchten met elkaar te vergelijken. Op beide dagen was het weer warm en zonnig. Op 15 juni was de toeneming van concentraties van koolwaterstoffen en NO_x veel groter dan op 24 mei, ondermeer omdat de windsnelheid lager was. Niettemin is de toeneming van oxidant op 15 juni duidelijk minder dan op 24 mei. De resultaten van de modelberekeningen (paragraaf 6.2.2) suggereren dat dit verschijnsel veroorzaakt zou kunnen zijn door een overmaat aan NO_x -toename op 15 juni waardoor de oxidantproductie minder hoog is dan op 24 mei.

Slechts twee meetcampagnes als referentie vormen, tezamen met de onzekerheden in de meetcijfers en in het model, een te smalle basis om conclusies op dit punt te trekken.

Opvallend is dat de grootste toeneming in oxidant gemeten is op een winterse dag, 27 januari.

Tabel 6.2 Gemeten en berekende menglaaggemiddelde ozonconcentratie, oxidantconcentratie, NO_x -concentratie (ppb), koolwaterstofconcentratie (ppbc) en NO_2/NO -verhouding.

Menglaag- hoogte (m) →	Vlucht 27/01 350		Vlucht 24/05 1500		Vlucht 15/06 1000 ¹⁾		Basissrun 1500	
	A-B	E-F	A-B	E-F	A-B	C-D	12.00 u	15.00 u
O_3	28	19	73	84	100	100	85	85
O_x	78	114	88	106	110	122	96	101
NO_x	64	124	17	25	10	24	14	19
NO_2/NO	3,5	3,5	8	8	~25 ²⁾	~ 9	4,0	4,5
K.W. ³⁾	54,4	107,4	23,3	36,8	19,6	57,3	19,1	36,3

1) actuele menglaag was hoger, in het belaste stuk is niet hoger dan 1000 m gevlogen.

2) NO -concentratie in de buurt van de detectiegrens.

3) K.W.: de gesommede concentratie van ethaan, acetyleen, propaan, n- en i-butaan en n- en i-pentaaan. Deze koolwaterstoffen zijn niet op 27/01 gemeten. Voor 27/01 zijn de K.W.-concentraties van 26/01 genomen.

De oxidanttoeneming is zelfs twee keer zo groot als op 24 mei.

Aannemende dat de fotochemische oxidantproduktie op die dag gering was (winter) moet de oxidanttoeneming hoofdzakelijk worden toegeschreven aan direct geëmitteerde NO_2 . (Vergelijk de NO_x - en O_x -cijfers op 27/01 van Tabel 6.2).

6.3 PAN en HCHO

Van de stoffen PAN (peroxyacetylnitraat) en HCHO (formaldehyde) is bekend dat boven bepaalde concentraties blootstelling eraan leidt tot oogirritatie bij mensen (Altschuller, 1977, 1978 en Glasson en Heuss, 1977). De resultaten van de modelruns voor PAN en HCHO zijn respectievelijk weergegeven in de Figuren C.5-C.6 en C.7-C.8. Uit de Figuren C.5-C.6 blijkt dat de PAN-concentraties veel gevoeliger zijn voor veranderingen in NO_x - en koolwaterstofemissies dan oxidant. Echter hetzelfde mechanisme dat voor de oxidant

van belang was, verlaging van de OH-concentratie door een overmaat aan NO_x , bepaalt ook het gedrag van de PAN-concentraties. Verhoging van de NO_x -emissies verhoogt weliswaar de vorming van PAN uit CH_3COO_2 , maar daar staat tegenover dat de vorming van CH_3COO_2 uit CH_3CHO (aceetaldehyde) veel sterker geremd wordt doordat de OH-concentraties sterk afnemen. Het laatste proces wint het onder deze omstandigheden van het eerste proces wat resulteert in een verlaging van de PAN-concentraties op korte afstand van het Rijnmondgebied. Net als voor oxidant geldt ook voor PAN dat op iets grotere afstand van het Rijnmondgebied wanneer de NO_x -concentratie voldoende gedaald is PAN wel verhoogd is ten opzichte van de achtergrond. Toevoeging van grote hoeveelheden zeer reactieve koolwaterstoffen leidt op korte afstand tot een verhoging van PAN boven de achtergrondconcentratie.

Ook hier blijkt de grote gevoeligheid voor NO_x -emissies: halvering van de NO_x -emissie (run 1510 versus run 1509) verhoogt de PAN-concentratie met circa 1 ppb.

Uit de modelberekeningen volgt dat HCHO zich anders gedraagt dan PAN en PBzN omdat de afbraak ervan direct afhankelijk is van het OH-radicaal. De koolwaterstofemissies hebben op HCHO onder deze omstandigheden meer effect dan op PAN. Het effect van NO_x -emissies is blijkbaar voor HCHO geringer dan voor PAN.

6.4 Effectiviteit van emissiereducties

Uit de resultaten van dit model kan geconcludeerd worden dat de emissies van het Rijnmondgebied op zeer korte afstand van het gebied niet leiden tot ozon- en oxidantverhoging boven het achtergrondniveau omdat bij de bij deze emissie behorende concentraties toevoer van koolwaterstoffen en NO_x een tegengesteld effect op oxidant hebben. Slechts indien het Rijnmondgebied grote hoeveelheden zeer reactieve koolwaterstoffen zou emitteren - waarvoor geen directe aanwijzingen bestaan, maar wat ook niet uitgesloten is op grond van de bevindingen met de minder reactieve koolwaterstoffen - dan komt het oxidantniveau op korte afstand van het Rijnmondgebied boven het achtergrondniveau uit (run 1509). Uit de modelberekeningen kan worden afgeleid wat het effect van emissiereducerende maatregelen is op het oxidantniveau op korte afstand van het Rijnmondgebied.

Halvering van de koolwaterstofemissies in het Rijnmondgebied resulteert in een verlaging van het oxidantniveau op korte afstand van het Rijnmondgebied van 2-5 ppb afhankelijk van de tijd dat de lucht zich boven het Rijnmondgebied bevindt.

Halvering van de NO_x -emissies in het Rijnmondgebied leidt op korte afstand tot verhoging van het oxidantniveau.

Als wordt verondersteld dat de emissies in het Rijnmondgebied van de zeer reactieve koolwaterstoffen even groot zijn als die van de minder reactieve koolwaterstoffen waardoor run 1509 als basisrun zou dienen dan leidt stopzetting van de emissies van zeer reactieve koolwaterstoffen in het Rijnmondgebied tot een oxidantverlaging op korte afstand van dit gebied van circa 10 ppb.

Uitgaande van deze veronderstelde hoge emissies van zeer reactieve koolwaterstoffen geldt dat halvering van de NO_x -emissies in het Rijnmondgebied leidt tot een oxidantverhoging op korte afstand van het gebied van circa 10 ppb.

Op basis van de modelberekeningen kan geconcludeerd worden dat, reductie van koolwaterstofemissies in het Rijnmondgebied slechts tot zeer geringe verlaging van het oxidantniveau op korte afstand van het gebied zal leiden. Reductie van NO_x -emissies in het Rijnmondgebied zal zelfs tot lichte verhoging van de oxidantniveaus tot gevolg hebben.

Op grotere afstand van het Rijnmondgebied zal emissiereductie van koolwaterstoffen tot grotere oxidantverlaging leiden. Ook emissiereductie van NO_x zal op grotere afstand in oxidantverlaging resulteren.

Een grootschaliger model is echter vereist om in meer precisie oxidantvorming op iets langere termijn (groter dan één dag) te onderzoeken.

Voor ozon worden met betrekking tot de effectiviteit van reductie van koolwateremissies, vrijwel dezelfde resultaten gevonden als voor oxidant. Reductie van NO_x -emissie in het Rijnmondgebied resulteert daarentegen in sterke verhoogde ozonniveaus op korte afstand van het Rijnmondgebied, een verhoging die veel groter is dan de oxidantverhoging. Op grotere afstand van het Rijnmondgebied zal emissiereductie van zowel koolwaterstoffen als NO_x tot een daling van de ozonconcentraties leiden.

Voor een stof als PAN, binnen de onzekerheden van het model, dezelfde conclusie als voor oxidant. Emissiereductie in het Rijnmondgebied heeft op korte afstand geen merkbaar effect tenzij de emissie voor een groot deel zou bestaan uit zeer reactieve koolwaterstoffen. Op grotere afstand leidt reductie wel tot verlaging van de niveaus.

Voor formaldehyde wordt gevonden dat reductie van de koolwaterstofemissie in het Rijnmondgebied tot een verlaging van de concentratie leidt op korte afstand van het gebied.

Reductie van NO_x-emissies leidt tot een verhoging van de formaldehydeconcentraties op korte afstand van het Rijnmondgebied.

7. CONCLUSIES

1. De in dit rapport beschreven methode voor het meten van koolwaterstofconcentraties met vliegtuigen is bruikbaar gebleken voor de lagere koolwaterstoffen (C_2 - C_5). De methode voor het bemonsteren van hogere koolwaterstoffen (C_6 - C_{16}) en aldehyden op respectievelijk tenax en molsieve leverde onder andere door de relatief hoge detectielimiet van de methode slechts incidenteel betrouwbare resultaten op.
2. De uit vliegtuigmetingen berekende emissies in het Rijnmondgebied zijn voor ethaan, etheen, propaan, propeen, n-butaan, i-butaan, n-pentaaan, i-pentaaan en NO_x aanzienlijk hoger dan de geregistreerde jaargemiddelde emissies. De verhoging bedraagt een factor drie of meer en is duidelijk groter dan de standaardafwijking. De uit één vliegtuigmeting berekende emissies van benzeen, m-p-xyleen, 1,1,1-trichloorethaan, trichlooretheen, tetrachloormethaan en tetrachlooretheen zijn eveneens aanzienlijk (ongeveer een factor 10) groter dan de geregistreerde emissies (de laatste vier stoffen alleen vergeleken met het bestand van individuele bronnen).
De uit vliegtuigmetingen berekende emissies van acetyleen en SO_2 komen, binnen de standaardafwijking, overeen met de jaargemiddelde geregistreerde emissies.
3. De spreiding in de berekende emissies van de individuele vluchten bedraagt voor propaan, propeen, n-butaan, i-butaan, n-pentaaan, i-pentaaan en SO_2 een factor twee of minder. Voor ethaan en acetyleen is de spreiding iets groter, respectievelijk een factor drie en vier. De spreiding in de berekende NO_x -emissies is ongeveer een factor zeven.
4. De geconstateerde verschillen tussen jaargemiddelde geregistreerde emissies en uit vliegtuigmetingen berekende emissies kunnen diverse oorzaken hebben. De berekende emissies hebben betrekking op een beperkte tijdspanne (van enkele uren) overdag.
In een vervolgstudie zal worden onderzocht wat het dagverloop is van de geregistreerde emissies. Tevens zal aandacht worden geschonken aan (nog) niet geregistreerde bronnen in het Rijnmondgebied en aan de mogelijkheid van extreem hoge emissies op de meetdagen.
5. Met een chemisch doosmodel kunnen de gemeten concentraties van koolwaterstoffen, SO_2 en NO_x goed beschreven worden.

6. Uit metingen en modelberekeningen blijkt dat het verloop van de oxidantconcentratie in individuele situaties niet volledig kan worden beschreven op grond van de gemeten precursorconcentraties van minder reactieve koolwaterstoffen en NO_x .
7. Uit modelberekeningen volgt dat het effect van reductie van koolwaterstoffen in het Rijnmondgebied op korte afstand (minder dan één dag) zeer gering is voor oxidant- en ozonconcentraties. Reductie van NO_x -emissies in dit gebied leidt op korte afstand zelfs tot hogere oxidantconcentraties. De ozonniveaus stijgen dan zelfs aanzienlijk. Op grotere afstand resulteert reductie van koolwaterstof- en NO_x -emissies wel tot verlaging van oxidant- en ozonniveaus.
8. Maatregelen tijdens episoden in een beperkt gebied zullen niet tot gewenste oxidantverlaging leiden. Aanzienlijke verlaging van oxidant en ozon is slechts te bewerkstelligen door maatregelen in een deel van (West) Europa gedurende enkele dagen achtereen.

8. REFERENTIES

Altshuller, A.P. (1977)

Eye irritation as an effect of photochemical air pollution
J. Air Poll. Control. Assoc., 27, 1125.

Altshuller, A.P. (1978)

Assessment of the contribution of chemical species to the eye irritation potential of photochemical smog
J. Air Poll. Control. Assoc., 28, 594.

Besemer, A.C. en K.D. van den Hout (1984)

Onderzoek naar de rol van zeer reactieve koolwaterstoffen bij de vorming van fotochemische luchtverontreiniging in het Rijnmondgebied
MT-TNO, rapport nr. R 84/61.

Curtis, A.R. and W.P. Sweetenham (1987)

Facsimile/Chekmat User's Manual
Computer Science and Systems Division, Harwell Laboratory, Oxfordshire OX11
ORA, United Kingdom.

Ellis, H.M. and R. Lackaye (1989)

Estimating fugitive emissions of volatile compounds from equipment leaks
J. Air Poll. Control. Assoc., 39, 12, pp. 1619-1622.

Emissieregistratie (1978)

Rapport Emissieregistratie Zuid-Holland
Staatsuitgeverij, 's Gravenhage.

Glasson, W.A. and J.M. Heuss (1977)

Synthesis and evaluation of potential atmospheric eye irritants
Environ. Sci. Technol., 11, 395.

Heidema, L.F., H.S.M.A. Dieren, R. Guicherit, J.C.T. Hollander en K.D. van den Hout (1981)

Rapport ter afsluiting van het oxidantiaproject
TNO G 1095.

Hough, A.M. and R.G. Derwent (1987)

Computer modelling studies of the distribution of photochemical ozone production between different hydrocarbons
Atmos. Environ., 21, 9, pp. 2015-2033.

Hov, O. (1985)

The effect of chlorine on the formation of photochemical oxidants in southern Telemark, Norway
Atmos. Environ., 19, 3, pp. 471-485.

Informatiebulletin Emissieregistratie, November 1989, nr. 0

Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer
Hoofdinspectie Milieuhygiëne, afdeling Emissieregistratie.

Lin, X., M. Trainer and S.C. Liu (1988)

On the nonlinearity of the tropospheric ozone production
J. Geophys. Res., 93, D12, pp. 15879-15888.

Pleune, R. (1990)

Vertical diffusion in the stable atmosphere
Atmos. Environ. 24A, 10, pp. 2547-2555.

Roemer, M.G.M. en K.D. van den Hout (1988)

Niet-methaan koolwaterstoffen in de troposfeer en hun invloed op mondiale ozonconcentraties
TNO R 88/315, Delft.

Rudolph, J., D.H. Enhalt, U. Schmidt en A. Khedim (1982)

Vertical distributions of some C₂-C₅ hydrocarbons in the non-urban troposphere
2nd Symposium composition of the non-urban troposphere
Williamsburg, Vancouver, U.S.A.

Schokkin, G.J.H., H.J. van Rheineck Leyssius en D. Onderdelinden (1989)

Luchtverontreinigingsepisoden in de maanden juni t/m september 1989. Oxidantconcentraties (metingen en modelresultaten) in Nederland

RIVM, rapport nr. 228702019, Bilthoven.

Tille, K.J.W., M. Savelsberg en K. Bachmann (1985)

Airborne measurements of nonmethane hydrocarbons over western Europe: vertical distributions, seasonal cycles of mixing ratios and source strengths

Atmos. Environ., 19, 11, pp. 1751-1760.

Werkgroep Verspreiding Luchtverontreiniging (1976)

Modellen voor de berekening van de verspreiding van luchtverontreiniging, inclusief aanbevelingen voor de waarden van parameters in het lange-termijnmodel

Staatsuitgeverij, 's Gravenhage.

Werkgroep Verspreiding Luchtverontreiniging (1981)

Frequentieverdelingen van luchtverontreinigingsconcentraties, een aanbeveling voor een rekenmethode

Staatsuitgeverij, 's Gravenhage.

APPENDIX A

MEETMETHODEN

INHOUD (APPENDIX A)

A.1 MONSTERNEMING

A.1.1 Lagere koolwaterstoffen C₂-C₅ via gaspipetten

- A.1.1.1 Constructie van de monsternemer
- A.1.1.2 Het nemen van luchtmonsters
- A.1.1.3 Het nemen van monsters voor analyse
- A.1.1.4 Houdbaarheid van luchtmonsters

A.1.2 Hogere koolwaterstoffen C₆-C₂₀ en carbonylen via vaste adsorbentia

- A.1.2.1 Constructie van de monsternemer
- A.1.2.2 Monsterneming op tenax
- A.1.2.3 Monsterneming op actieve kool
- A.1.2.4 Monsterneming op moleculaire zeef

A.2 ANALYSEMETHODEN

A.2.1 Lagere koolwaterstoffen C₂-C₅

- A.2.1.1 Concentratiekening
- A.2.1.2 Reproduceerbaarheid
- A.2.1.3 IJking

A.2.2 Hogere koolwaterstoffen C₆-C₁₆ op tenax

- A.2.2.1 Concentratiekening
- A.2.2.2 Reproduceerbaarheid
- A.2.2.3 IJking

A.2.3 Hogere koolwaterstoffen C₆-C₂₀ op kool

- A.2.3.1 Concentratiekening
- A.2.3.2 IJking

INHOUD (APPENDIX A) (vervolg)

A.2.4 Vluchtige carbonylverbindingen op moleculaire zeef

- A.2.4.1 Concentratiekening
- A.2.4.2 Reproduceerbaarheid
- A.2.4.3 IJking

A.2.5 SO₂, NO_x en O₃

- A.2.5.1 Zwaveldioxide
- A.2.5.2 Stikstofoxiden
- A.2.5.3 Ozon

A.1 MONSTERNEMING

Voor de bepaling van de concentraties van organische verbindingen werden in het kader van dit project twee nieuwe monsternemingsapparaten ontwikkeld, voor gebruik tijdens vliegtuigmetingen.

Er werd gebruik gemaakt van twee verschillende monsternemingsprincipes: het nemen van luchtmonsters als zodanig via gaspipetten en het concentreren van de organische verbindingen op vaste adsorbentia. Door de afdeling Instrumentatie van MT-TNO zijn twee aluminium 19" rekken geconstrueerd, waarin respectievelijk de gaspipetten en adsorptiebuisjes zijn ondergebracht. Bij de monsterneming kunnen de volgende categorieën organische verbindingen onderscheiden worden:

1. Lagere koolwaterstoffen C_2-C_5 ; monsterneming via gaspipetten
2. Hogere koolwaterstoffen C_6-C_{16} ; monsterneming op tenax
3. Hogere koolwaterstoffen C_6-C_{20} ; monsterneming op actieve kool
4. Vluchtige carbonylverbindingen ; monsterneming op moleculaire zeef (molsieve).

De monsternemers zijn zodanig geconstrueerd dat simultaan kan worden gemonsterd volgens elk van de vier genoemde methoden. Door hun compacte bouw zijn de apparaten gemakkelijk te transporteren en in het meetvliegtuig te monteren. Het voordeel daarvan is, dat de voorbereiding van de monsterneming en de nabewerkingen van de monsters onder goed gecontroleerde laboratoriumomstandigheden kunnen worden uitgevoerd. De werkzaamheden tijdens de meetvlucht worden beperkt tot de minimaal noodzakelijk handelingen voor de monsterneming zelf. Manipulaties met de genomen monsters zijn tijdens de vlucht niet nodig. Dit bevordert de integriteit van de monsters, terwijl alle aandacht gericht kan worden op de timing van de trajecten en monsterneming.

A.1.1 Lagere koolwaterstoffen C_2-C_5 via gaspipetten

A.1.1.1 Constructie van de monsternemer

Het vangstrendement van de zeer vluchtige koolwaterstoffen met 2 tot 5 koolstofatomen op vaste adsorbentia is bij kamertemperatuur onvoldoende voor een kwantitatieve bepaling van hun concentraties. Daarom is gekozen voor het nemen van luchtmonsters als zodanig in gaspipetten, die in het laboratorium cryogeen worden voorgeconcentreerd en vervolgens gaschromatografisch geanalyseerd.

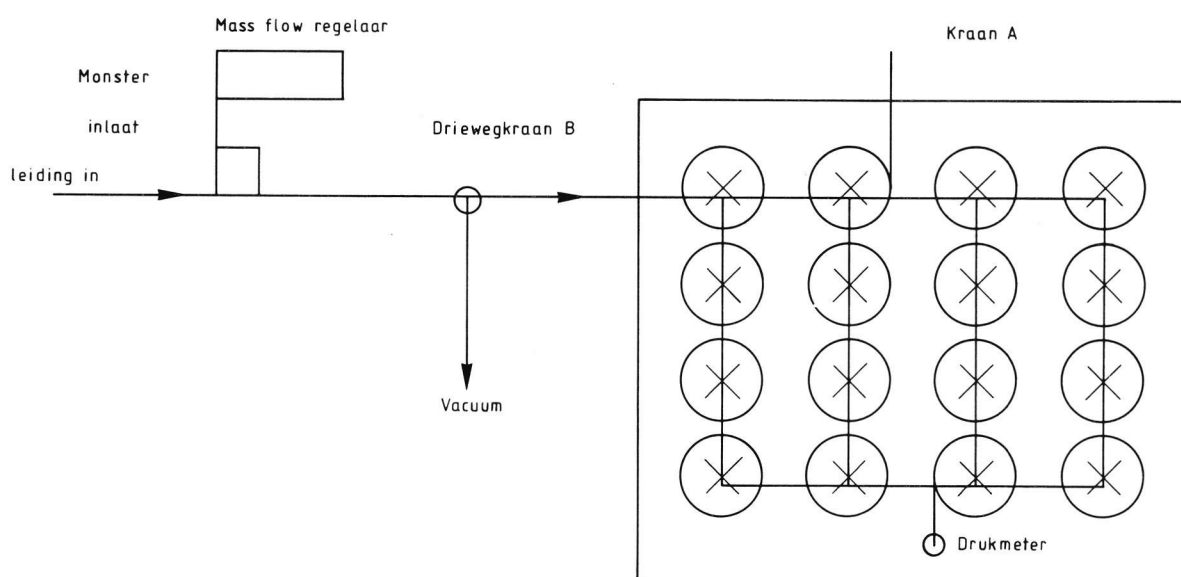
Het monsternemingssysteem bestaat uit 16 gecalibreerde gaspipetten van ongeveer 1 l, die aan de voor- en achterzijde afsluitbaar zijn met teflon kranen. Aan de voorzijde zijn ze met

elkaar verbonden via $\frac{1}{16}$ " teflon leiding. In deze leiding is een drukmeter geplaatst met een bereik van -1 tot 3 bar. Het uiteinde van de leiding is verbonden met een gecalibreerde massa-doorstromingsregelaar met een bereik van 0-200 standaard ml/min, bij een werkdruk tussen -1 en -0,05 bar.

De achterzijde van elk van de gaspipetten is voorzien van een injectiepoort met een septum voor het toevoegen van inert gas of het onttrekken van een analysemonster.

De monsterneming vindt plaats door de geëvacueerde gaspipet te openen en gedurende de monsternemingsperiode met buitenlucht te vullen tot bijna atmosferische druk.

Figuur A.1 geeft een schema van deze monsternemer.



Figuur A.1 Monsternemingssysteem voor lagere koolwaterstoffen.

A.1.1.2 Het nemen van luchtmonsters

De monsterneming wordt gestart door de kraan van een geëvacueerde gaspipet te openen en de drieweg kraan B in zodanige positie te draaien dat de gaspipet wordt verbonden met de massastroomregelaar. De vulsnelheid van de gaspipet kan worden ingesteld met de massastroomregelaar. Omdat die een minimale onderdruk van 0,05 bar nodig heeft om goed te functioneren bedraagt het monstervolume maximaal ongeveer 950 ml.

Het verdient aanbeveling, in verband met de laagst detecteerbare concentratie, een zo groot mogelijk volume te monstern. Gegeven het volume van de gaspipet en het bereik van de massastroomregelaar bedraagt de monsterduur tussen 5 en 200 min. (200 ml/min-

5 ml/min). Door de lineaire ijkfunctie van de massastroomregelaar laat de vliegtijd van een traject zich gemakkelijk vertalen naar de optimale instelling van de massastroomregelaar. De monsterneming wordt gestopt door het sluiten van de kraan op de gaspipet en het terugzetten van kraan B.

De drukmeter laat steeds zien hoever de pipet is gevuld en is tevens een controle op de correcte (geëvacueerde) uitgangspositie van een te gebruiken gaspipet.

Na de monsterneming wordt op het laboratorium de resterende onderdruk in de gaspipetten opgeheven door navulling met koolwaterstof-vrije lucht uit een Aadco luchtzuiveringsinstallatie. Hiertoe wordt kraan A verbonden met een t-stuk waar een overmaat schone lucht uitstroomt. De drukmeter geeft de volledige vulling aan. De door de navulling optredende verdunning wordt berekend uit het gemonsterde volume (doorstroomregelaar en monster-tijd) en het bekende volume van de gaspipet.

A.1.1.3 Het nemen van monsters voor analyse

Met behulp van een glazen injectiespuit met glazen plunjer wordt via het septum aan de achterzijde van de gaspipet een bekende hoeveelheid koolwaterstof-vrije lucht (Aadco) toegevoegd. Na een half uur mengen wordt met de injectiespuit een bekende hoeveelheid (veelal gelijk aan de toegevoegde hoeveelheid) monster uit de gaspipet afgetapt voor gaschromatografische analyse.

De hierbij optredende verdunning van de originele monsters wordt berekend uit de toegevoegde hoeveelheid lucht en het volume van de gaspipet.

Zonodig kan de procedure worden herhaald voor een meervoudige analyse van de inhoud van een gaspipet.

A.1.1.4 Houdbaarheid van de luchtmonsters

De houdbaarheid van de monsters in de gaspipetten is bepaald door de inhoud van drie gaspipetten 1, 72 en 120 uur na de monsterneming te analyseren.

De drie gaspipetten werden tegelijkertijd gevuld met buitenlucht (20 min.). Tijdens het vullen van de gaspipetten werden via een "bypass" twee steekmonsters (zeer korte monster-tijd) genomen die direct werden geanalyseerd. Het gemiddelde van deze twee analyses werd als referentieconcentratie ($t=0$) gebruikt. Afhankelijk van het verloop in de tijd van de buitenluchtconcentratie tijdens het vullen van de gaspipetten zal het gemiddelde van de twee steekmonsters kunnen afwijken van de werkelijke tijdgemiddelde concentratie.

Tabel A.1 geeft een overzicht van de analyseresultaten van elk van de drie gaspipetten.

Tabel A.1 Concentratieverloop in de gaspipetten, 1, 72 en 120 uur na de monsterneming. De cursief gedrukte waarden zijn de gemiddelden van de drie gaspipetten. Alle concentraties in ppb's.

Koolwaterstof	Tijd (t=0)	Tijd (t=1)	Tijd (t=72)	Tijd (t=120)
ethaan	6,03	—	6,31	5,96
		3,03*	6,32	6,14
		6,06	5,80	6,48
		6,06	6,14	6,19
etheen	4,24	4,72	6,31*	4,02
		3,72	3,80	3,74
		4,68	4,23	3,60
		4,37	4,02	3,79
propaan	3,42	3,89	3,56	3,87
		4,14	3,60	3,63
		4,32	3,47	3,89
		4,12	3,54	3,80
propeen	0,67	1,33	1,38	—
		0,84	1,31	1,00
		2,46	1,17	1,13
		1,54	1,29	1,07
acetyleen	2,90	2,85	3,45	3,55
		3,77	3,96	3,88
		3,37	3,33	3,43
		3,33	3,58	3,62
i-butaan	0,84	0,99	1,03	0,88
		0,96	0,80	0,95
		1,04	1,01	1,08
		1,00	0,95	0,97
n-butaan	3,49	4,27	3,36	—
		4,09	3,62	3,42
		4,10	3,28	3,75
		4,15	3,51	3,59
i-pentaaan	1,72	2,13	2,41	1,77
		1,61	2,17	2,16
		2,00	1,47	1,26
		1,91	2,02	1,73
n-pentaaan	0,92	0,93	0,96	1,00
		1,61	1,11	1,23
		0,80	1,32	1,12
		1,11	1,13	1,12

* waarde niet meegenomen in de berekening.

Voor de verzadigde koolwaterstoffen laten de metingen een goede stabiliteit van de monsters in de gaspipetten zien over een periode van 120 uur. Dat geldt ook voor acetyleen. Voor de onverzadigde koolwaterstoffen etheen en propheen wordt na 72 uur al een teruggang in de concentratie waargenomen die zich daarna doorzet.

Voor deze stoffen is het derhalve raadzaam de luchtmonsters nog dezelfde dag en bij voorkeur zo snel mogelijk na de monsterneming te analyseren.

Tijdens de monsterneming van de koolwaterstoffen wordt ook ozon gemonsterd. Ozon reageert met de onverzadigde koolwaterstoffen.

Om de invloed van afbraak door ozon te kwantificeren is de levensduur van ozon in de gaspijpet geschat. Uit experimenten in een glazen stols met een volume van 80 l en een glasoppervlak van 1,07 m² volgt een depositiesnelheid van ozon van $2 \cdot 10^{-4}$ cm/s. Dit betekent voor de gaspijpet een levensduur ($\tau_{1/2}$) van ozon van ongeveer 10 min. De concentratie van een zeer reactieve stof als propheen zal na monsterneming door reactie met ozon ca. 1% afnemen. Op basis hiervan kan voor de koolwaterstoffen C₂-C₅ worden aangenomen dat na de monsterneming de concentratie niet meetbaar afneemt door reactie met ozon.

A.1.2 Hogere koolwaterstoffen C₆-C₂₀ en carbonylen via vaste adsorbentia

A.1.2.3 Constructie van de monsternemer

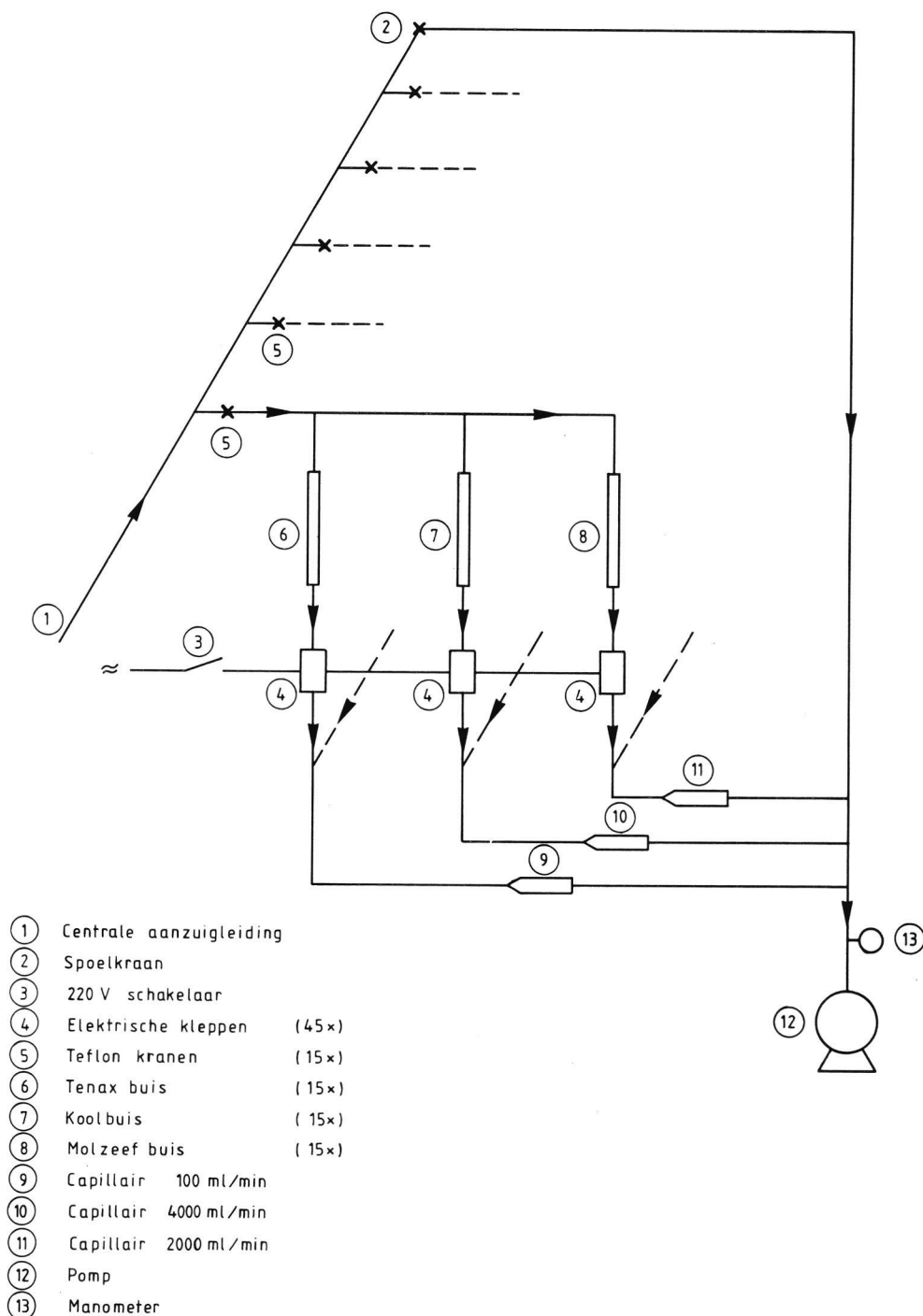
De monsternemer bestaat uit een 19" rek waarin 45 adsorptiebuisen gemonteerd kunnen worden; 15 standaardbuisjes voor elk van de drie vaste adsorbentia. In Figuur A.2 is het rek schematisch weergegeven, waarbij één van de vijftien sets van drie adsorptiebuisjes in detail is weergegeven.

De globale werkwijze is als volgt.

Tijdens de standby periode wordt de centrale monsterleiding (1) continu gespoeld, na het openen van kraan (2) en het aanzetten van de pomp.

De manometer (13) voor de pomp geeft het correct functioneren aan. Bij de start van de monsterneming wordt de spoelkraan (2) gesloten, één van de schakelaars (3) aangezet en één van de 15 teflonkranen (5) geopend. Via de schakelaar (3) worden drie elektrische kleppen (4) geopend en de drie verschillende adsorptiebuisen (Tenax, kool en moleculaire zeef) vanuit de centrale aanzuigleiding (1) simultaan bemonsterd. De monsterneming wordt beëindigd door de kleppen via (3) en kraan (5) weer te sluiten. Daarna wordt de spoelkraan (2) weer geopend.

Het aanzuigdebiet voor elk van de adsorptiebuizen wordt geregeld met kritische openingen met een vaste waarde afhankelijk van het voor het type adsorbent benodigde monstervolume. Het monstervolume volgt uit de calibratiegegevens van de capillairen en de duur van de monsterneming. De manometer (13) laat het correcte functioneren van de capillairen (voldoende onderdruk) zien.



Figuur A.2 Schematische weergave van het adsorptie buizenrek.

A.1.2.2 Monsterneming op tenax

Voor de monsterneming van koolwaterstoffen met 6 tot 16 koolwaterstofatomen in het concentratiebereik van ca. 0,1-10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ worden glazen tenaxbuisjes van 17,5 cm lengte en met een uitwendige diameter van $\frac{1}{4}$ " gebruikt. Tussen twee propjes glaswol bevindt zich 100 mg Tenax Ta (60-80 mesh). Tijdens de opslagperiode zijn de buisjes afgesloten met twee messing swagelock caps met teflon ferrules.

Voor gebruik worden de buisjes gedurende 16 uur geregenereerd door ze bij 300°C te spoelen met 30 ml/min helium.

De bemonstering van de tenaxbuis wordt uitgevoerd met een debiet van 100 ml/min, bij een drukval van 0,5 bar over de kritische opening.

De houdbaarheid van geregenereerde en bemonsterde tenaxbuisjes, afgedicht op de hiervoor genoemde wijze, bedraagt bij opslag in een koelruimte (4°C) minimaal een maand.

A.1.2.3 Monsterneming op actieve kool

Voor de monsterneming van koolwaterstoffen met 6 tot 20 koolstofatomen in het concentratiebereik van 1-100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ wordt gebruik gemaakt van standaard koolbuisjes (SKC, charcoal tubes lot number 120) met een lengte van 7 cm en een uitwendige diameter van 6 mm.

Deze buisjes bevatten 100 respectievelijk 50 mg kool in front en back sectie. De bemonstering van de koolbuisjes wordt uitgevoerd met een debiet van 4 l/min bij een drukval over de kritische opening van 0,5 bar.

De houdbaarheid van de koolbuisjes, afgedicht met de bijgeleverde doppen is in een gekoelde opslagruimte (-18°C) minimaal 1 maand.

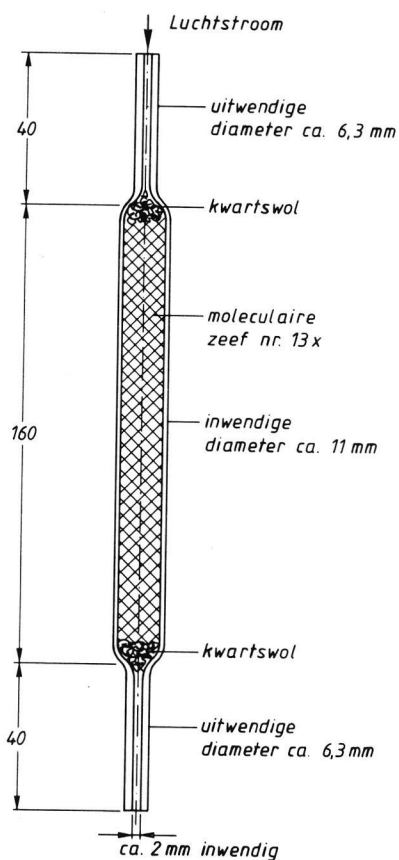
A.1.2.4 Monsterneming op moleculaire zeef

Voor de monsterneming van vluchtige carbonylverbindingen in het concentratiebereik van ca. 0,1-50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ is gebruik gemaakt van door de afdeling Analytische Chemie van MT-TNO ontwikkelde adsorptiebuisjes geladen met moleculaire zeef (Figuur A.3). De buisjes zijn gevuld met moleculaire zeef 13X. De buisjes worden tijdens de opslag afgesloten met $\frac{1}{4}$ " messing swagelock caps met teflon ferrules.

Voor gebruik worden de buisjes geregenereerd door ze 16 uur bij 300°C te spoelen met 20 ml/min helium.

De monsterneming wordt uitgevoerd met een debiet van 2 l/min, bij een drukval van 0,5 bar over de kritische opening.

De houdbaarheid van geregenereerde en bemonsterde moleculaire zeefbuisjes is, op de boven beschreven wijze afgedicht, bij gekoelde opslag (4°C) minimaal een maand.



Figuur A.3 Monsterneming voor carbonylverbindingen.
Dimensies in mm
Materiaal: Pyrex glas

A.2 ANALYSEMETHODEN

De concentraties van de anorganische stoffen SO₂, NO_x en O₃ zijn tijdens de vluchten steeds direct gemeten met continu registrerende instrumenten. De concentraties van de organische componenten zijn gaschromatografisch bepaald door analyse achteraf in het laboratorium van de inhoud van de gaspipetten en de adsorptiebuisjes.

De analysemethoden worden hierna groepsgewijs beschreven.

A.2.1 Lagere koolwaterstoffen C₂-C₅

A.2.1.1 Concentratiemeting

Voor de bepaling van de concentraties aan lagere koolwaterstoffen in de buitenlucht is gebruik gemaakt van een gaschromatograaf van het merk Intersmat, model IGC 120 DFL met een vlamionisatie detector (FID). Voor de scheiding van de koolwaterstoffen is een capillaire kolom in de gaschromatograaf gemonteerd met als specificatie:

kolomtype	WCOT Fused Silica
kolomlengte	25 m
diameter inwendig	.53 mm
vloeibare fase	Al ₂ O ₃ /KCl

Een goede scheiding van koolwaterstoffen met bovenstaande eenheid werd verkregen door de volgende temperatuurinstellingen en gasflows:

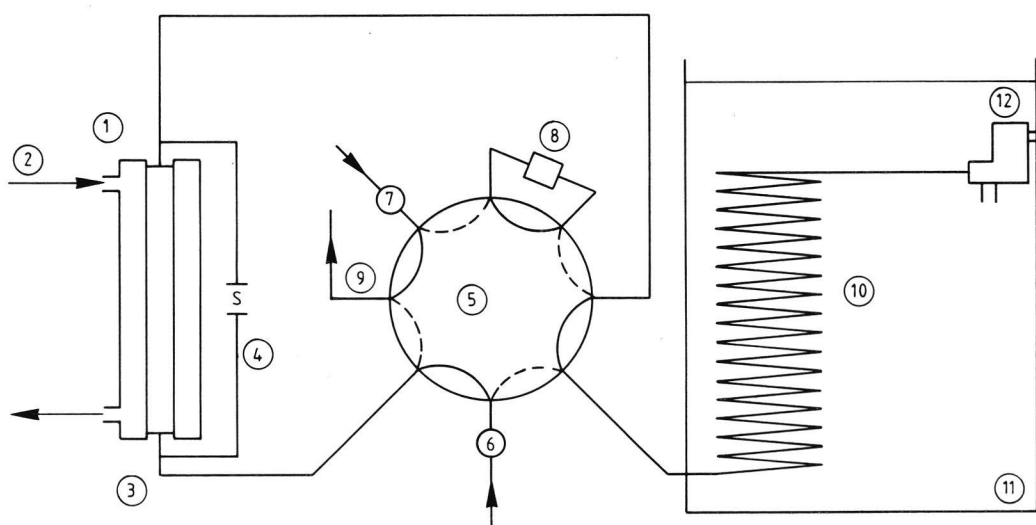
draaggas (helium)	12,5	ml/min
waterstof	30	ml/min
lucht	300	ml/min

detectortemperatuur	150°C
injectieblokttemperatuur	100°C

kolomtemperatuur van 25°C naar 100°C met een snelheid van 4°C per minuut.

Aan de gaschromatograaf is ten behoeve van dit project een in eigen beheer ontwikkelde voorconcentreereenheid bevestigd. Deze unit is aangesloten op de plaats van de injectiepoort. In Figuur A.4 is deze schematisch weergegeven. De werking is globaal als volgt. De

voorconcentreerkolom (1) wordt met vloeibare stikstof gekoeld tot -120°C terwijl de acht-weg kraan (5) op standby staat. Het buitenluchtmonster wordt met behulp van een glazen injectiespuit bij (7) geïnjecteerd (max. 500 ml), vervolgens wordt de acht-weg kraan in het draaggascircuit geschakeld en de voorconcentratie kolom snel elektrisch verwarmd tot 165°C . De lagere koolwaterstoffen worden hierdoor van (1) verdampt en mee genomen met het draaggas naar de kolom (10) voor de scheiding. Het analoge signaal van de gaschromatograaf wordt met behulp van een SP 4100 computer/integrator opgenomen en verwerkt tot piekoppervlakken.



- | | | |
|----|--------------------------|--|
| 1 | Voorconcentratie kolom | : RVS-buis $1/8"$ 20 cm lang gevuld met Al_2O_3 |
| 2 | Ingang koelstroom | : Gasvormige stikstof door vloeibare stikstof geleid, in flow regelbaar |
| 3 | Thermokoppel | : Vaststellen koel/verwarmtemperatuur Koper-Constantaan |
| 4 | Voeding | : Traploze voeding van 0-4 V voor de verwarming van de voorconcentreerkolom |
| 5 | Handbediende 8-weg kraan | : Standby/in het draaggascircuit |
| 6 | Draaggas inlaat | : Helium regelbaar met naaldventiel van de GC |
| 7 | Spoelgas | : Helium om het monster mee te voeren naar de concentratie kolom |
| 8 | Septumhouder | : Injectiepoort voorconcentreerunit |
| 9 | Uitlaat spoelgas | : Flow afleesbaar om snelheid van injecteren te controleren |
| 10 | Scheidingskolom | : 25 m capillair kolom WCOT Fused Silica gecoat met $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ |
| 11 | Oven | : Temperatuurprogrammeerbare oven |
| 12 | Detector | : FID (vlamionisatie detector) |

Figuur A.4 Schematische weergave voorconcentreerunit.

A.2.1.2 Reproduceerbaarheid

Met de in A.2.1.1 beschreven aangepaste gaschromatograaf is vijf maal de concentratie van lagere koolwaterstoffen in een ijk-gasmengsel geanalyseerd. De resultaten staan in Tabel A.2.

Tabel A.2 Reproduceerbaarheid gaschromatograaf.

Component	Volume (ml)	Geïnjecteerd (ng)	Gemiddelde piekoppervlak (μ Volt*sec)	Relatieve standaardafwijking (%)
ethaan	80	2	2523	11,6
etheen	80	1,86	1938	3,7
propaan	80	2,93	3193	3,7
propeen	80	2,8	2840	2,6
acetyleen	80	1,74	1621	2,8
i-butaan	80	3,87	4236	2,4
n-butaan	80	3,87	4385	3,4
i-pentaaan	80	4,8	5075	2,5
n-pentaaan	80	4,8	5147	3,6

Voor alle componenten behalve ethaan geldt dat de reproduceerbaarheid beter is dan ca. 4%. De minder goede reproduceerbaarheid van ethaan (12%) wordt veroorzaakt doordat het afvangstrendement op de voorconcentreerkolom minder reproduceerbaar is bij een temperatuur van -120°C dan voor de andere componenten. Lager kan de temperatuur echter niet ingesteld worden, omdat dan een gedeelte van de in de buitenlucht aanwezige methaan (1,7 ppm) wordt afgevangen. De scheiding methaan/ethaan onder de beschreven GC-omstandigheden is erg slecht waardoor het ethaanoppervlak niet meer bepaald kan worden. De scheiding van ethaan en methaan is zeer gevoelig voor de instelling van de temperatuur in de voorconcentreerunit.

A.2.1.3 IJking

De gaschromatograaf is geijkt met een statisch ijkgas uit een gascylinder (Matheson, batch-nummer 0137) dat de volgende componenten bevatte:

ethaan	20 ppb
etheen	20 ppb
propaan	20 ppb
propeen	20 ppb
acetyleen	20 ppb
i-butaan	20 ppb
n-butaan	20 ppb
i-pentaan	20 ppb
n-pentaan	20 ppb

Als matrixgas is door de fabrikant stikstof gebruikt en er wordt een nauwkeurigheid van 5% opgegeven.

De calibratiefunctie van de gaschromatograaf voor elk van de componenten werd bepaald uit een lineaire regressie van het piekoppervlak tegen de aangeboden massa van elk van de componenten (injectie van 20, 40, 60, 80 en 100 ml ijkgas). De resultaten van de ijking zijn weergegeven in Tabel A.3.

Tabel A.3 Calibratielijnen van de gaschromatograaf.

Component	Intercept	Standaard-afwijking Intercept	Helling	Relatieve standaard-afwijking helling	Correlatie-coëfficiënt
ethaan	$-3,57 \times 10^{-2}$	0,217	1,190	11	.98235
etheen	$-1,29 \times 10^{-2}$	0,065	1,014	4,1	.99744
propaan	$-8,67 \times 10^{-2}$	0,181	1,130	6,5	.99357
propeen	$-8,43 \times 10^{-2}$	0,148	1,031	6,1	.99433
acetyleen	$-1,92 \times 10^{-2}$	0,097	0,918	6,8	.99204
i-butaan	$-1,46 \times 10^{-2}$	0,153	1,073	4,4	.99710
n-butaan	$-4,97 \times 10^{-2}$	0,176	1,119	4,9	.99645
i-pentaan	$-15,3 \times 10^{-2}$	0,186	1,082	4,4	.99721
n-pentaan	$-8,33 \times 10^{-2}$	0,194	1,072	4,5	.99692

Van alle componenten kon een lineair verband vastgesteld worden tussen de aangeboden hoeveelheid koolwaterstof en het piekoppervlak gemeten met de integrator. Het traject waarover dit lineair verband geldt lag tussen 0,5 en 5 ng aangeboden koolwaterstof, binnen welk traject ook de te analyseren monsters werden aangeboden.

Een goede schatting voor de detectiegrens van de gaschromatograaf wordt gegeven door de vuistregel van drie maal de standaardafwijking in het intercept, gecombineerd met het maximaal te injecteren volume van 500 ml. Voor het bovenbeschreven systeem geldt dat een piek van minimaal de hier onder vermeldde hoeveelheid en de daarmee overeenkomende concentratie in de luchtmonsters een significante verhoging geeft van de basislijn en zodoende goed is te analyseren.

ethaan	0,74 ng	1,48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
etheen	0,18 ng	0,36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
propaan	0,53 ng	1,06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
propeen	0,37 ng	0,74 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
acetyleen	0,27 ng	0,54 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
i-butaan	0,48 ng	0,96 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
n-butaan	0,54 ng	1,08 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
i-pentaaan	0,45 ng	0,90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
n-pentaaan	0,54 ng	1,08 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

A.2.2 Hogere koolwaterstoffen C₆-C₁₆ op tenax

A.2.2.1 Concentratiemeting

De bemonsterde Tenax adsorptiebuisjes zijn geanalyseerd met een gaschromatograaf van het merk Varian (Palo Alto, CA, U.S.A.) model 3700 met als detectoren een ECD (elektro-nenafvangst detector) en een FID (vlamionisatie detector). De scheiding van de koolwaterstoffen is gerealiseerd met behulp van een capillaire kolom waarvan de specificaties zijn:

kolomtype	I.D. CP sil 5 CB fused silica
kolomlengte	50 m
diameter inwendig	.23 mm

De verdere instellingen van de gaschromatograaf zijn:

draaggas (helium) 2 ml/min

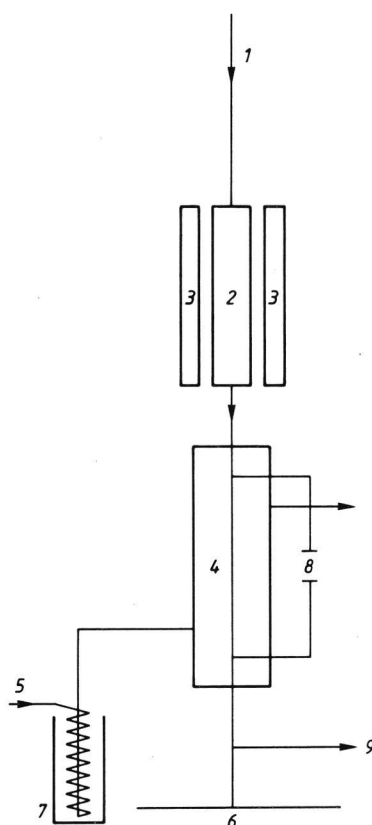
waterstof 30 ml/min

lucht 300 ml/min

detectortemperatuur 300°C

kolomtemperatuur van 0 tot 250°C met een snelheid van 3°C per minuut.

Aan de gaschromatograaf is een in eigen beheer vervaardigde thermische desorptie/koude val injector gekoppeld (Figuur A.5 geeft een schematische weergave) die als volgt werkt.



1) draaggas; 2) Tenax adsorptiebuis; 3) desorptie-oven; 4) koude val; 5) stikstofgas; 6) gaschromatograaf; 7) Dewar vat gevuld met vloeibare stikstof; 8) verwarming; 9) ventleiding

Figuur A.5 Schematische weergave van de desorptie/koude val unit.

De Tenax adsorptiebuis (2) is geplaatst in de desorptie-oven (3). Nadat de koude val (4) is gekoeld tot -120°C wordt de desorptie-oven verwarmd tot 200°C . Tegelijkertijd wordt de ventleiding (9) geopend waardoor met een heliumstroom vanuit de oven de koolwaterstoffen meegevoerd worden naar de koude val en daar condenseren. Na 10 min wordt de ventleiding gesloten en wordt de koude val snel verwarmd tot 200°C . Dit heeft tot gevolg dat alle koolwaterstoffen als geheel met de heliumstroom worden meegevoerd naar de gaschromatograaf. De analoge detectorsignalen worden opgenomen met een laboratorium automatiseringssysteem (L.A.S.) van het fabrikaat Beckman (Waldick, NJ, U.S.A.).

A.2.2.3 IJking

De ijking van de gaschromatograaf en de desorptie-unit gebeurt door Tenax-buizen te beladen met ijkgasen met verschillende concentraties. Het genereren van deze ijkgasen gebeurt met behulp van diffusiebuisjes gevolgd door dynamisch volumetrische verdunningen. De afgifte van de diffusiebuis wordt periodiek gravimetrisch bepaald.

A.2.2.4 Reproduceerbaarheid

De analyse van met ijkgas beladen Tenax-buizen heeft een nauwkeurigheid van ca. 1,5% (relatieve standaardafwijking). Voor een met buitenlucht beladen Tenax-buis geldt echter een nauwkeurigheid van ca. 5%, bij een concentratie van enkele microgrammen per m^3 . Dit is het gevolg van interferentie met ozon, en het scheidend vermogen bij een veelvoud van componenten waardoor de basislijn moeilijker is te bepalen.

Een uitvoerige beschrijving over deze analyse van met koolwaterstoffen beladen Tenax-buizen wordt gegeven door Hollander en Nielen (1987). Verder kan contaminatie bij het inbouwen in monsternamerekken een oorzaak zijn bij de geconstateerde afneming van de nauwkeurigheid (grotere spreiding in de blanco's).

A.2.3 Hogere koolwaterstoffen $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ op koolbuisjes

A.2.2.3 Concentratiemeting

De bemonsterde koolbuisjes worden met CS_2 geëxtraheerd, waarna de extracten gaschromatografisch worden geanalyseerd. Van de koolbuizen worden de monster en doorslagsectie verzameld in een septumflesje met 1 ml CS_2 (Baker). Het extract wordt na een minuut schudden bij kamertemperatuur geanalyseerd. De gaschromatograaf is van het merk Varian model 6000 met als detectoren een ECD (elektronenafvangst detector) en een FID

(vlamionisatie detector). De scheiding vindt plaats met behulp van een capillaire kolom met als specificaties:

kolomtype	CP sil 5 CB
kolomlengte	50 m
diameter inwendig	0,32 mm

Een goede scheiding wordt verkregen met behulp van de volgende instelling van de gas-chromatograaf:

draaggas (helium)	4 ml/min
waterstof	30 ml/min
lucht	300 ml/min

detectortemperatuur 300°C

injectiepoorttemperatuur 150°C

kolomtemperatuur van 40°C naar 100°C met een snelheid van 3°C per minuut en van 100°C naar 220°C met een snelheid van 2°C per minuut.

De injectie van het monster vindt plaats met behulp van een automatische injector (Varian Auto Sampler). Het analysesignaal wordt verwerkt met het laboratorium automatiserings-systeem (L.A.S.)

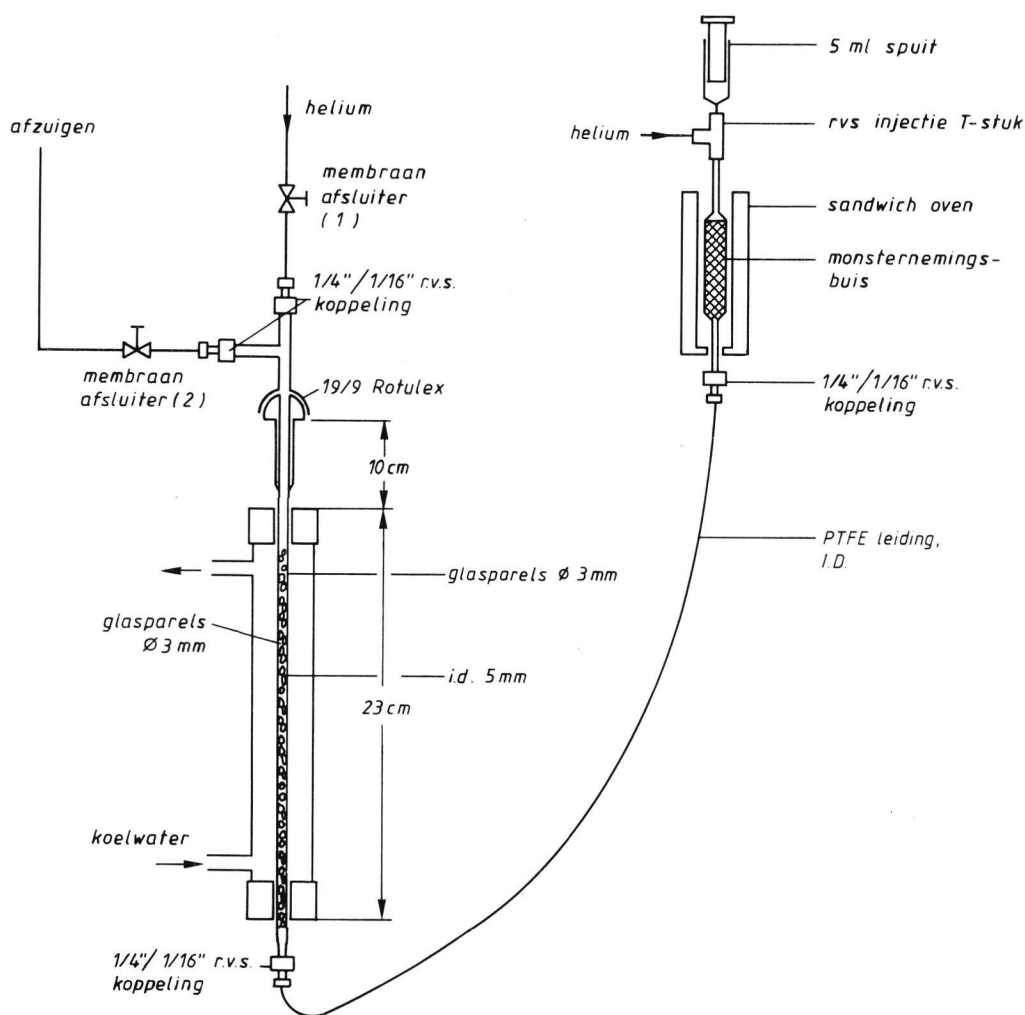
A.2.3.2 IJking

De bepaling van koolwaterstoffen in het extract van de koolbuisjes wordt geijkt door standaardoplossingen in zwavelkoolstof (CS₂) te injecteren. Het niveau van de ijking kan worden aangepast aan de range waarin men het monster verwacht. De desorptie van koolwaterstoffen van kool in CS₂ is concentratie-afhankelijk. Voor het bereik van 10 tot 100 ng is de desorptie-efficiency ca. 93% en voor de range 1 tot 10 ng ca. 80%.

A.2.4 Vluchtige carbonylverbindingen op moleculaire zeef

2.4.1 Concentratie metingen

De bepaling van de concentratie van vluchtige carbonylverbindingen gebeurt door thermische desorptie van de moleculaire zeefbuisjes na toevoegen van water in een heliumstroom. Figuur A.6 geeft een schematische voorstelling van de experimentele opstelling. De helium effluent gasstroom wordt opgevangen in een gekoelde absorber met een oplossing van 2,4-dinitrofenylhydrazine (DNPH).



Figuur A.6 Schematische weergave desorptie-opstelling voor molsieve buizen

De in de oplossing, door selectieve reactie van de carbonylverbindingen in aanwezigheid van protonen met DNPH, gevormde hydrazonen worden met HPLC geïdentificeerd en gekwantificeerd.

De HPLC-analyse wordt uitgevoerd met een reversed fase kolom gevolgd door ultraviolet (UV) detectie bij 340 nm (HG-lamp). Onder gemengde condities op de kolom zijn met een mobiele fase van acetonitril/water (verhouding van 65/35 v/v) de corresponderende hydrazonen van de volgende carbonylverbindingen gescheiden: formaldehyde, acetaldehyde, acroleïne, aceton, propionaldehyde, crotonaldehyde, methacroleïne, benzaldehyde, iso- en n-valeraldehyde, ortho-, meta- en paratolualdehyde en hexanaldehyde. Het analoge signaal wordt opgenomen met een Laboratorium analysesysteem (LAS) waarna uit het piekoppervlak de concentratie van carbonylen in de DNPH-oplossing kan worden vastgesteld.

A.2.4.2 Reproduceerbaarheid

De nauwkeurigheid van de bepaling van vluchtige carbonylverbindingen met molsieve buizen als adsorptiemiddel en HPLC als analyse is bepaald door n maal een *tweetal* buizen simultaan te bemonsteren. In Tabel A.4 staan de resultaten van de analyse van de buizen. De resultaten zijn overgenomen uit een werkvoorschrift, nr. MTA/SG/010 bepaling van vluchtige carbonylverbindingen in de atmosferische lucht, van de afdeling Analytische Chemie.

Tabel A.4 Precisie van de methode voor carbonylverbindingen.

	Monsternemingsvolume, bereik In l 30,0-52,0		
	Concentratie bereik, µg/m ³	n	RSD*, %
Formaldehyde	9,7-33,9	12	8,5
Acetaldehyde	4,1-22,2	12	15,0
Acroleïne	0,1- 1,8	10	13,7
Aceton	1,1-16,7	10	21,4
Propionaldehyde	0,6- 3,7	12	8,1
Crotonaldehyde	0,2- 1,6	8	16,2
Methacroleïne	0,3- 5,2	6	7,6
MEK/Butyraldehyde	1,4- 4,4	10	8,8
Benzaldehyde	0,5- 4,6	12	10,9

* RSD = Relatieve Standaard Deviatie.

A.2.5 Bepaling van SO₂, NO_x en O₃

A.2.5.1 Zwaveldioxide

De concentratie van SO₂ werd continu gemeten met een gemodificeerde SO₂-monitor van het fabrikaat Thermo Electron, model 43A. Het instrument werkt volgens het principe van fluorescentie na UV-exitatie.

De specificaties van de gemodificeerde SO₂-monitor zijn:

bereik	0,2-2000 ppb
nauwkeurigheid	<1,5% van het ingestelde bereik
detectiegrens	1 ppb

A.2.5.2 Stikstofoxiden

De concentratie van NO_x werd continu gemeten met een gemodificeerde NO_x-monitor van het fabrikaat Monitor Labs, model 8840. Het instrument werkt volgens het principe van de chemiluminescentiereactie van NO met een overmaat ozon.

NO₂ wordt na conversie met een Molybdeen-converter gemeten als NO, tezamen met het reeds aanwezige NO (NO_x). De NO₂-concentratie volgt uit het verschil tussen NO_x en NO. De specificaties van de gemodificeerde NO_x-monitor zijn:

bereik	0,2-2000 ppb
nauwkeurigheid	<1% van het ingestelde bereik
detectiegrens	0,5 ppb

A.2.5.3 Ozon

De concentratie van O₃ werd continu gemeten met een gemodificeerde O₃-monitor van het fabrikaat Combustion Engineering, model 8002. Het instrument werkt volgens het principe van de chemiluminescentiereactie van O₃ met een overmaat etheen.

De specificaties van de gemodificeerde O₃-monitor zijn:

bereik	1-1000 ppb
nauwkeurigheid	<0,5% van het ingestelde bereik
detectiegrens	1 ppb

APPENDIX B

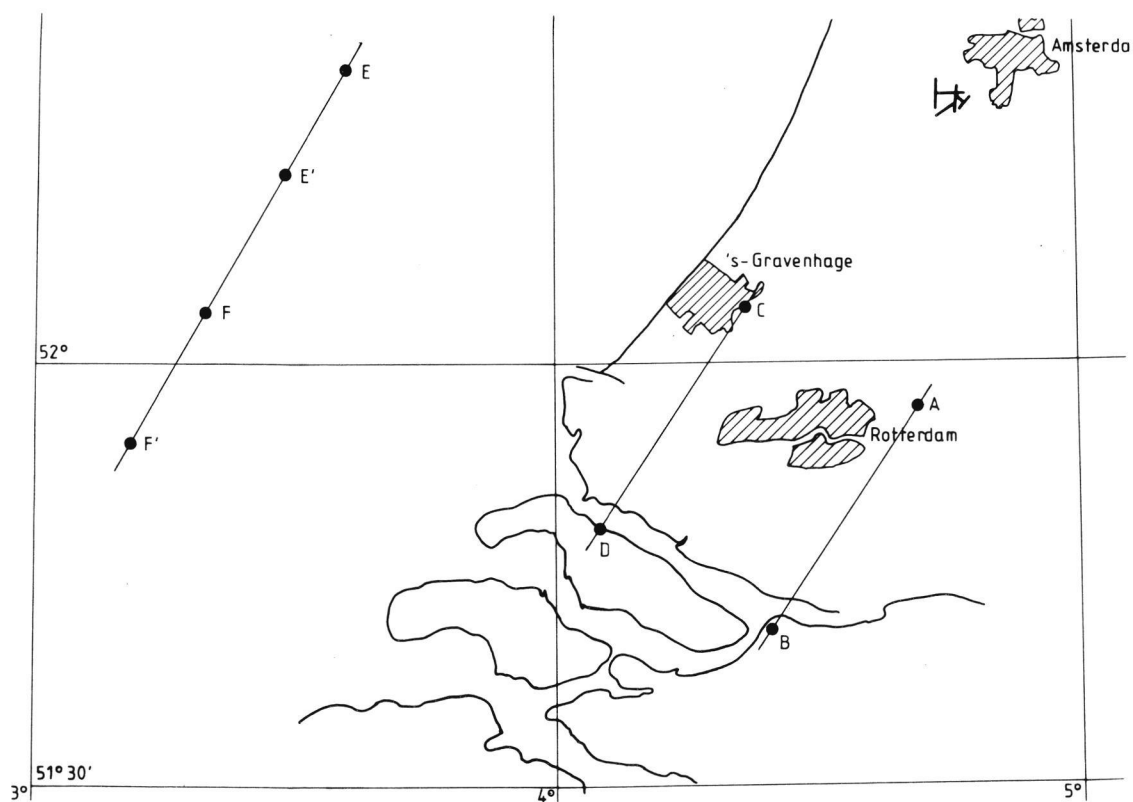
MEETGEGEVENS

INHOUD (APPENDIX B)

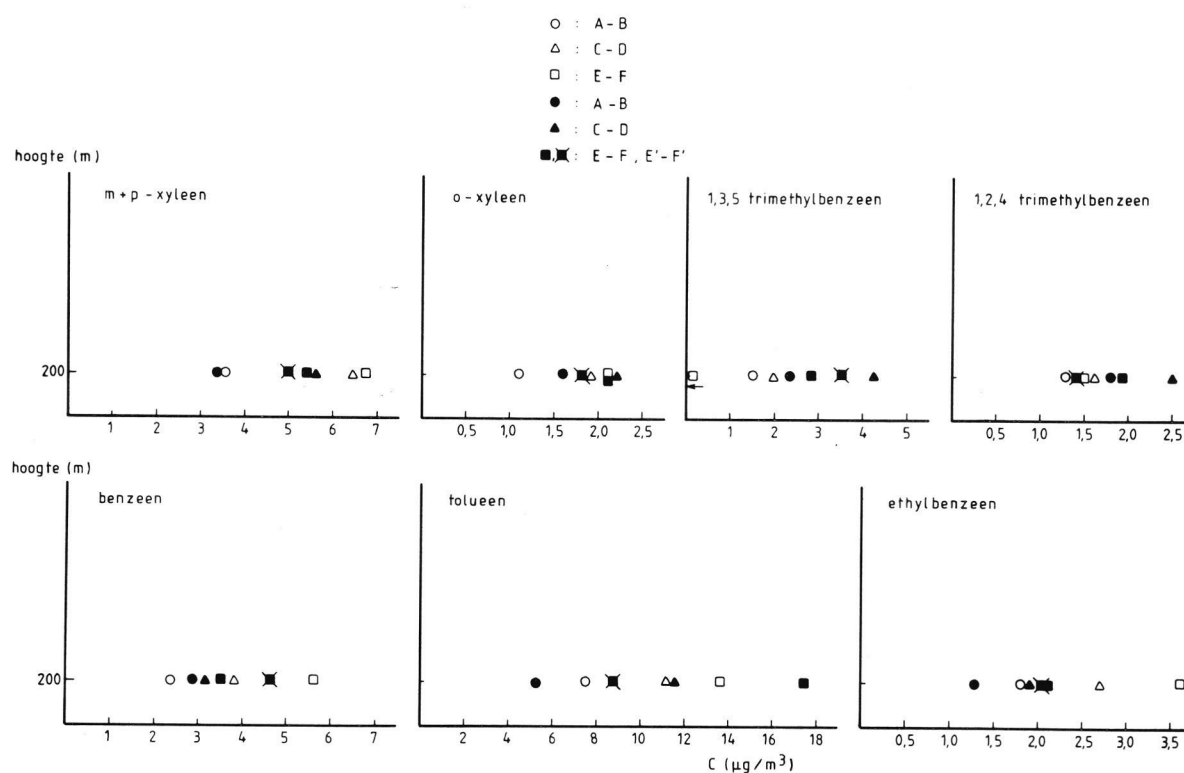
Figuur B.1	Vlucht 02-10-1987	Overzicht van meettrajecten
Figuur B.2	" "	Concentraties koolwaterstoffen
Figuur B.3	Vlucht 03-11-1988	Overzicht van meettrajecten
Figuur B.4	" "	Trajectoriën
Figuur B.5, B.6, B.7	" "	Concentraties SO ₂ , NO _x , NO en O ₃
Figuur B.8	" "	Concentraties koolwaterstoffen
Figuur B.9	Vlucht 26-01-1989	Overzicht van meettrajecten
Figuur B.10	" "	Trajectoriën
Figuur B.11, B.12, B.13	" "	Concentraties SO ₂ , NO _x , NO en O ₃
Figuur B.14	" "	Concentraties koolwaterstoffen
Figuur B.15	" "	Trajectgemiddelde concentraties SO ₂ , NO _x en O ₃
Figuur B.16	Vlucht 27-01-1989	Overzicht van meettrajecten
Figuur B.17	" "	Trajectoriën
Figuur B.18, B.19, B.20	" "	Concentraties SO ₂ , NO _x , NO en O ₃
Figuur B.21	" "	Trajectgemiddelde concentraties SO ₂ , NO _x , NO en O ₃
Figuur B.22	Vlucht 24-05-1989	Overzicht van meettrajecten
Figuur B.23	" "	Trajectoriën
Figuur B.24, B.25, B.26	" "	Concentraties SO ₂ , NO _x , NO en O ₃
Figuur B.27	" "	Concentraties koolwaterstoffen
Figuur B.28	" "	Trajectgemiddelde concentraties SO ₂ , NO _x en O _x
Figuur B.29	Vlucht 15-06-1989	Overzicht van meettrajecten
Figuur B.30	" "	Trajectoriën
Figuur B.31, B.32, B.33, B.34	Vlucht 15-06-1989	Concentraties SO ₂ , NO _x , NO en O ₃
Figuur B.35	" "	Concentraties koolwaterstoffen
Figuur B.36	" "	Trajectgemiddelde concentraties SO ₂ , NO _x en O _x

Tabel B.1	Vlucht 02-10-1987	Berekende emissies uit vliegtuigmetingen			
Tabel B.2	Vlucht 26-01-1989	"	"	"	"
Tabel B.3	Vlucht 27-01-1989	"	"	"	"
Tabel B.4	Vlucht 24-05-1989	"	"	"	"
Tabel B.5	Vlucht 24-05-1989	"	"	"	"
Tabel B.6	Vlucht 15-06-1989	"	"	"	"

Per vlucht is een overzicht gegeven van de situering van de trajecten, een trajectoriën-analyse van het luchtpakket, dwarsdoorsneden per traject van het verloop van SO₂, NO_x, NO, O₃, temperatuur en vlieghoogte, de trajectgemiddelde concentraties van koolwaterstoffen, SO₂, NO_x en O_x (soms O₃) en, getabelleerd, de tussenresultaten van de emissiebe-paling.



Figuur B.1 Overzicht van meettrajecten op Vlucht 02-10-1987.
Vlucht I : A-B, C-D en E-F op 200 m hoogte
Vlucht II: A-B, C-D, E-F en E'-F' op 200 m hoogte
Windrichting: zuidoost.



Figuur B.2 Gemeten concentraties (µg/m³) op 02-10-1987 van m+p-xyleen, o-xyleen, 1,3,5-trimethylbenzeen, 1,2,4-trimethylbenzeen, benzeen, tolueen en ethylbenzeen.

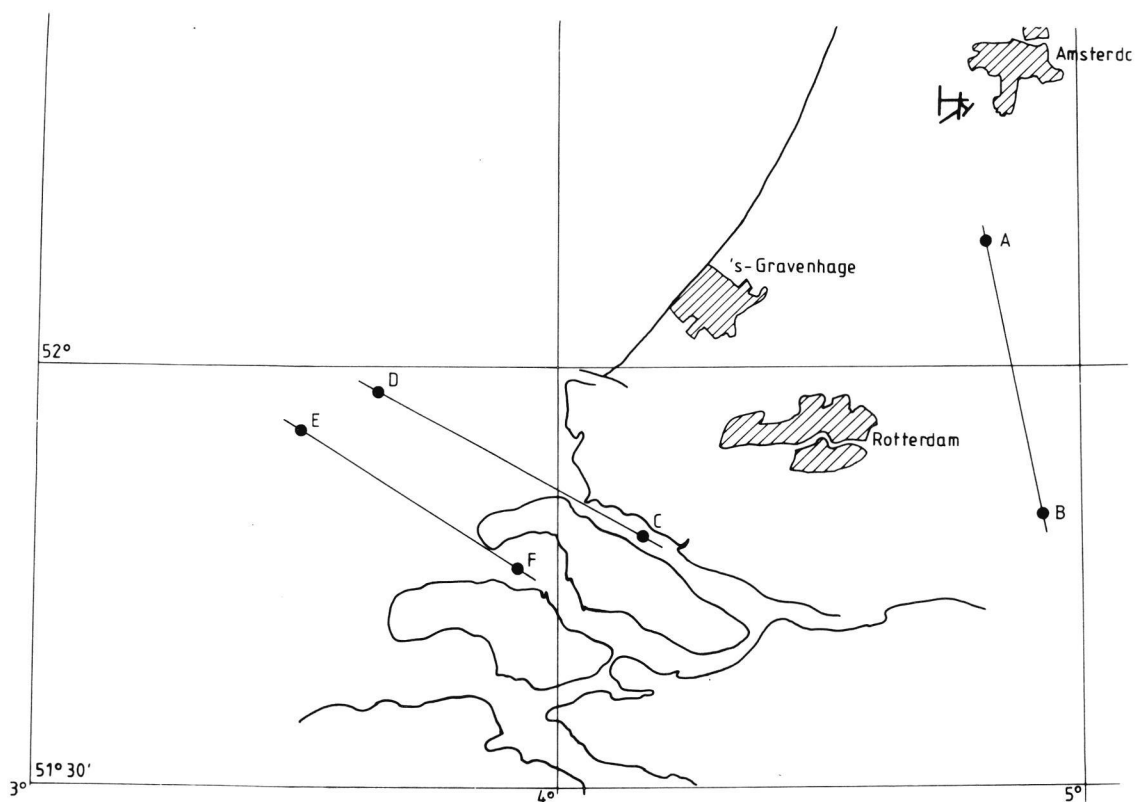
Tabel B.1 *Berekende emissies uit vliegtuigmetingen overzicht; van rekenwijze per vlucht.
Vlucht 02-10-1987 (2x).*

Kolom (m) ³⁾ → Stof ↓	Traject: A-B $\int c(z)dz$ ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)		Traject: E-F $\int c(z)dz$ ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)		Berekende emissies (ton/dag)	
	0-500 Vlucht I	0-500 Vlucht II	0-500 Vlucht I	0-500 Vlucht II	Vlucht I ¹⁾	Vlucht II ²⁾
benzeen	1200	1450	2800	1750	27,6	5,2
m,p-xyleen	1750	1650	3350	2700	27,6	18,1
o-xyleen	550	800	1070	1070	9,0	4,7
ethylbenzeen	900	650	1800	1050	15,6	6,9
tolueen	3750	2600	6800	8700	52,7	105
windsnelheid (m/s)	10	10	10	10		

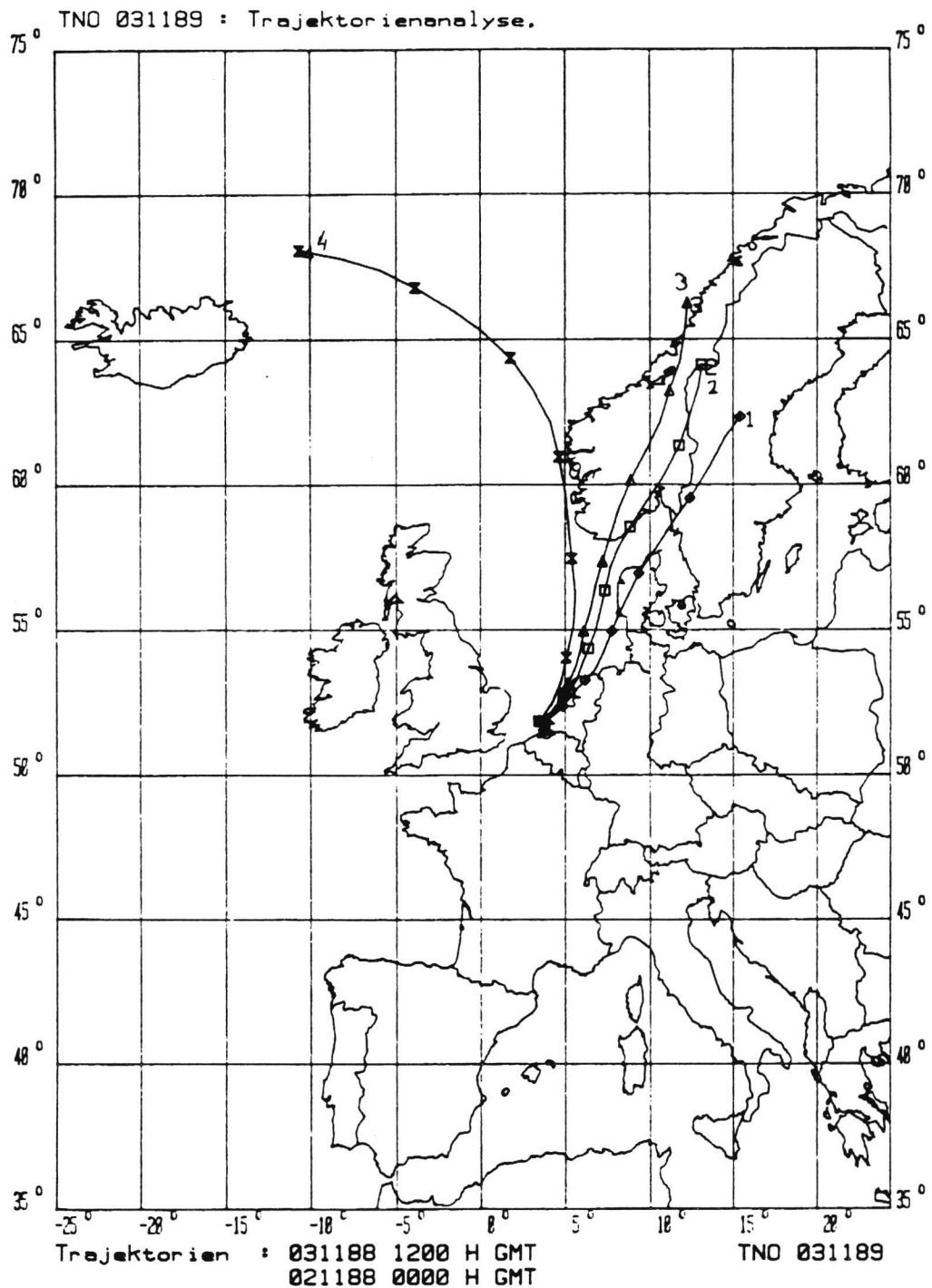
1) pluimbreedte : 20 km

2) pluimbreedte : 20 km

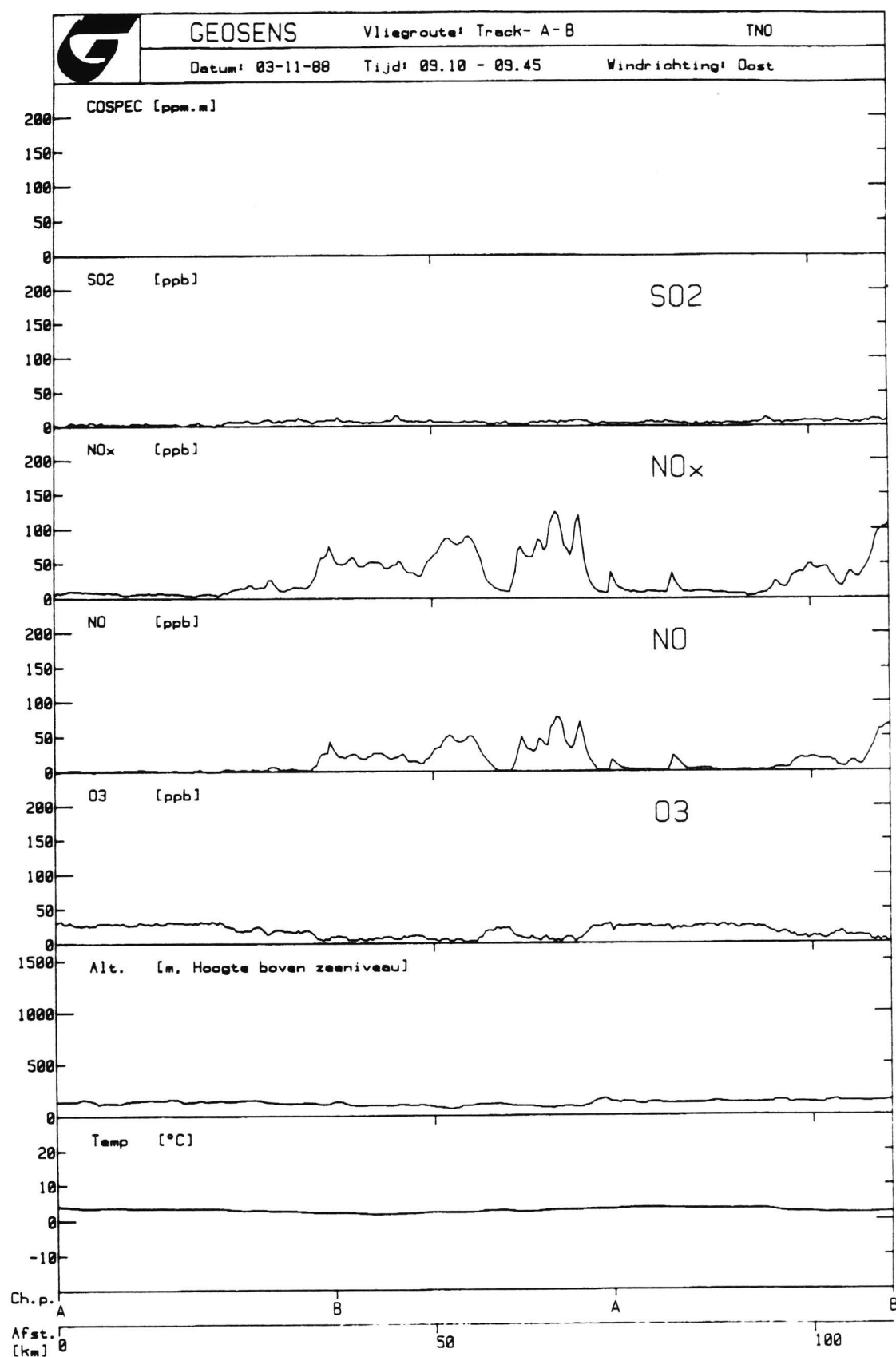
3) kolomhoogte geschat uit temperatuurprofiel



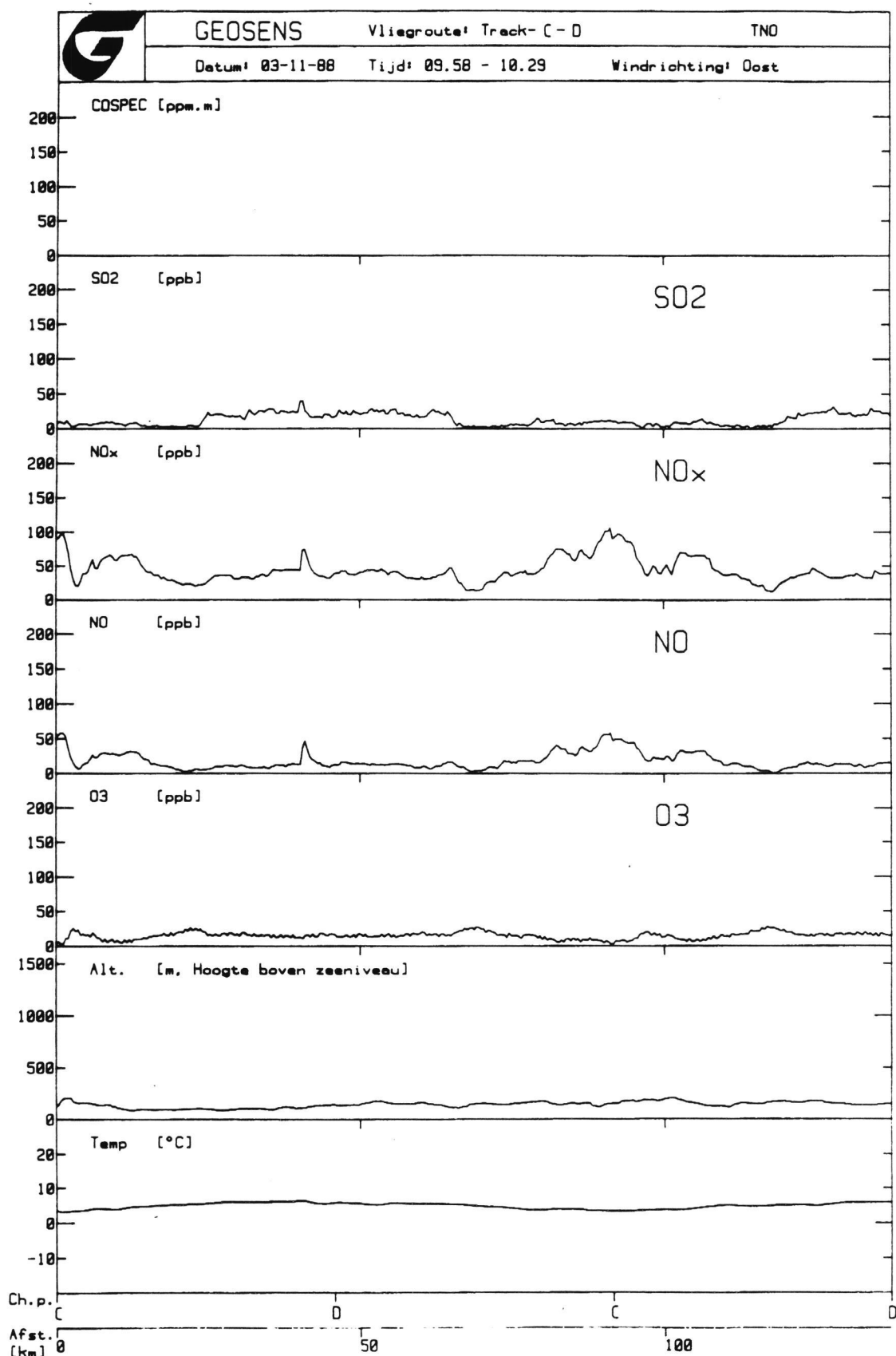
Figuur B.3 Overzicht van meettrajecten op vlucht 03-11-1988.
A-B op 100, 130 en 150 m hoogte
C-D op 110, 140 en 170 m hoogte en
E-F op 120, 170 en 180 m hoogte
windrichting: oost-noordoost



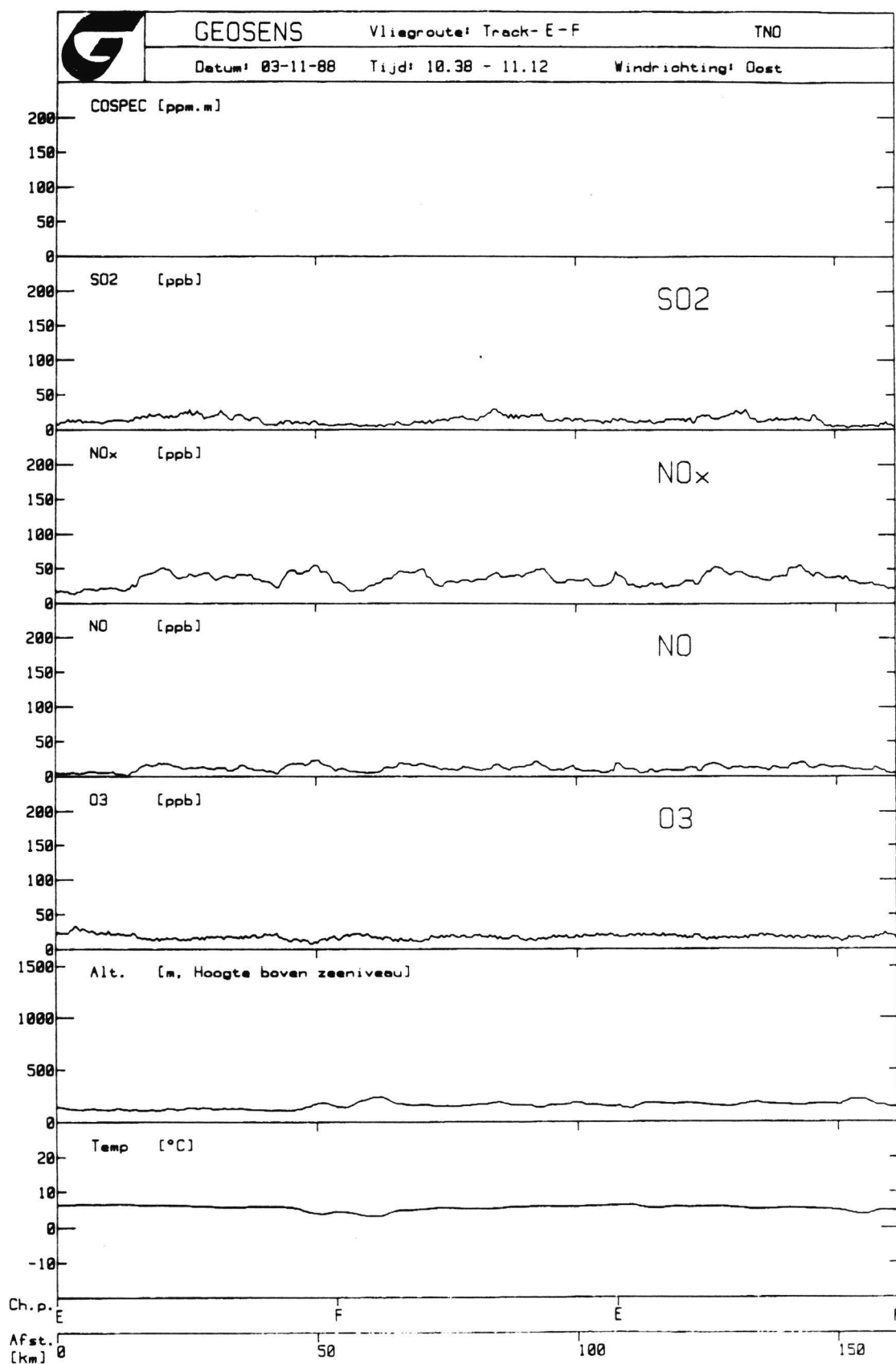
Figuur B.4 Trajectoriën van luchtpakketten die om 12.00 u GMT 03-11-1988 boven Rotterdam aankomen; 1: aankomsthoogte 1000 mbar, 2: aankomsthoogte 925 mbar, 3: aankomsthoogte 850 mbar en 4: aankomsthoogte 700 mbar. Tijd tussen twee punten is 6 uur.



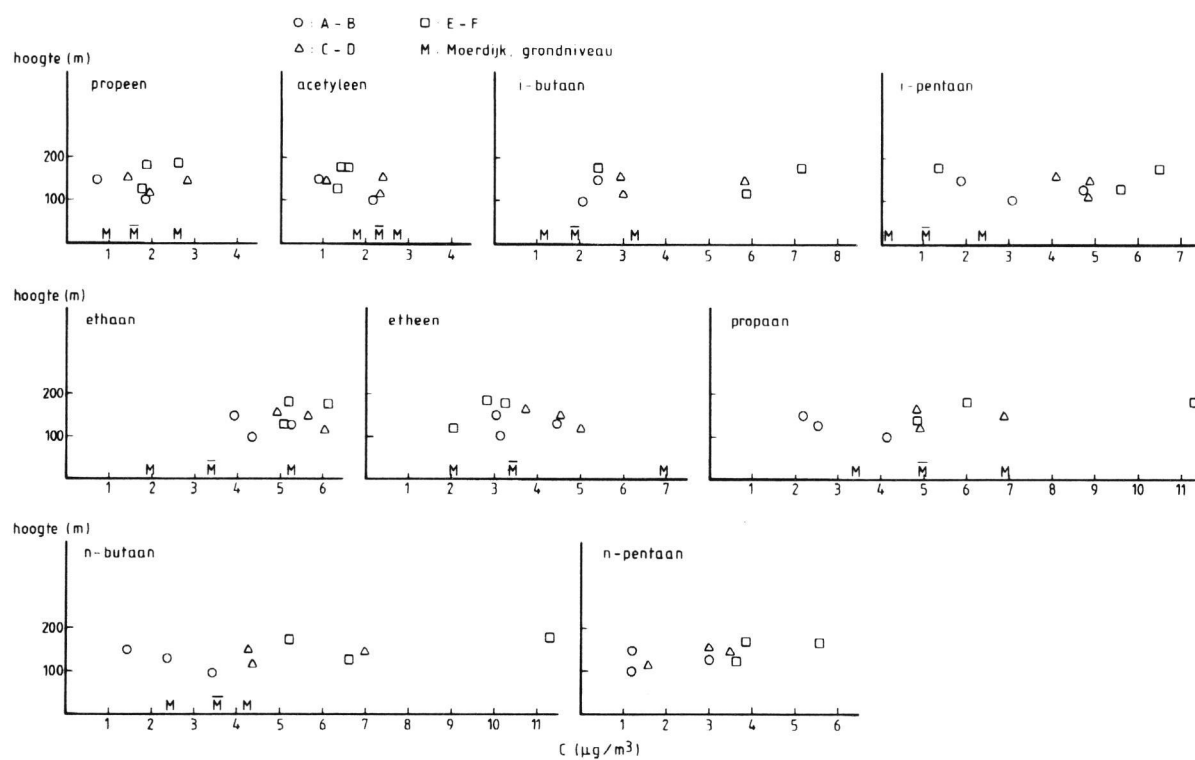
Figuur B.5 SO₂, NO_x, NO, O₃ concentraties (ppb), hoogte (m) en temperatuur (°C) op traject A-B van vlucht 03-11-1988.



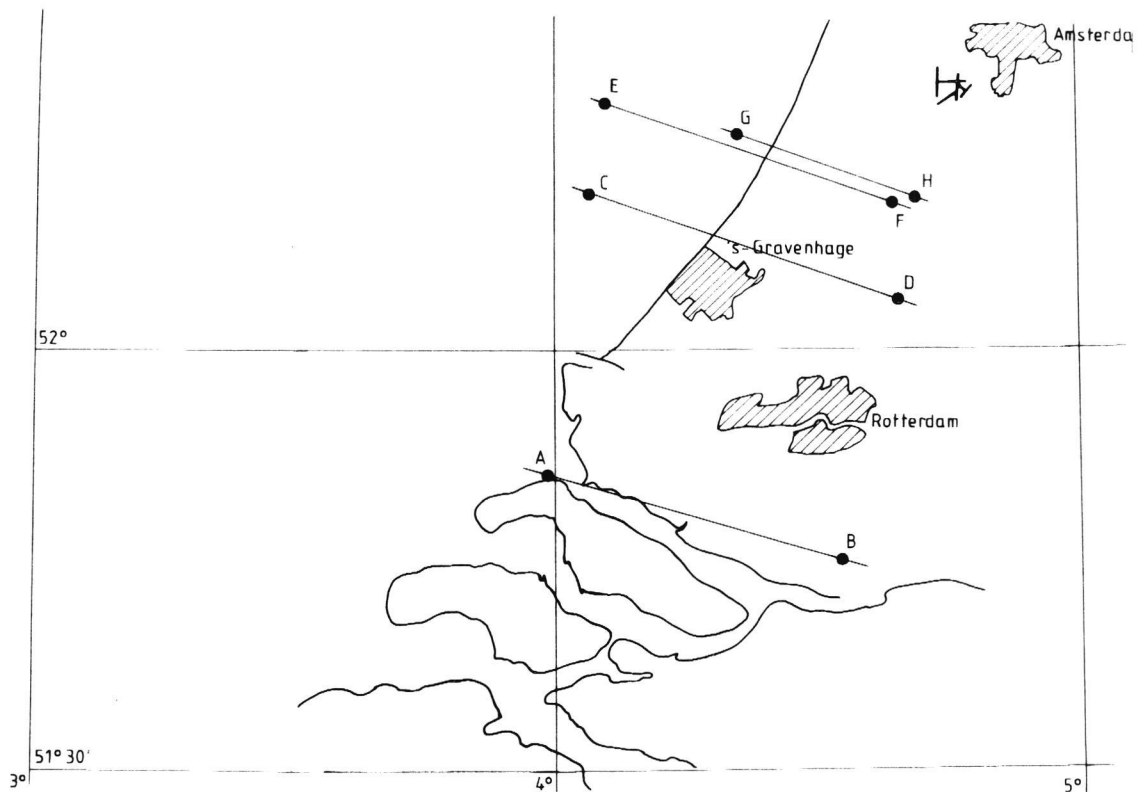
Figuur B.6 SO₂, NO_x, NO, O₃ concentraties (ppb), hoogte (m) en temperatuur (°C) op traject C-D van vlucht 03-11-1988.



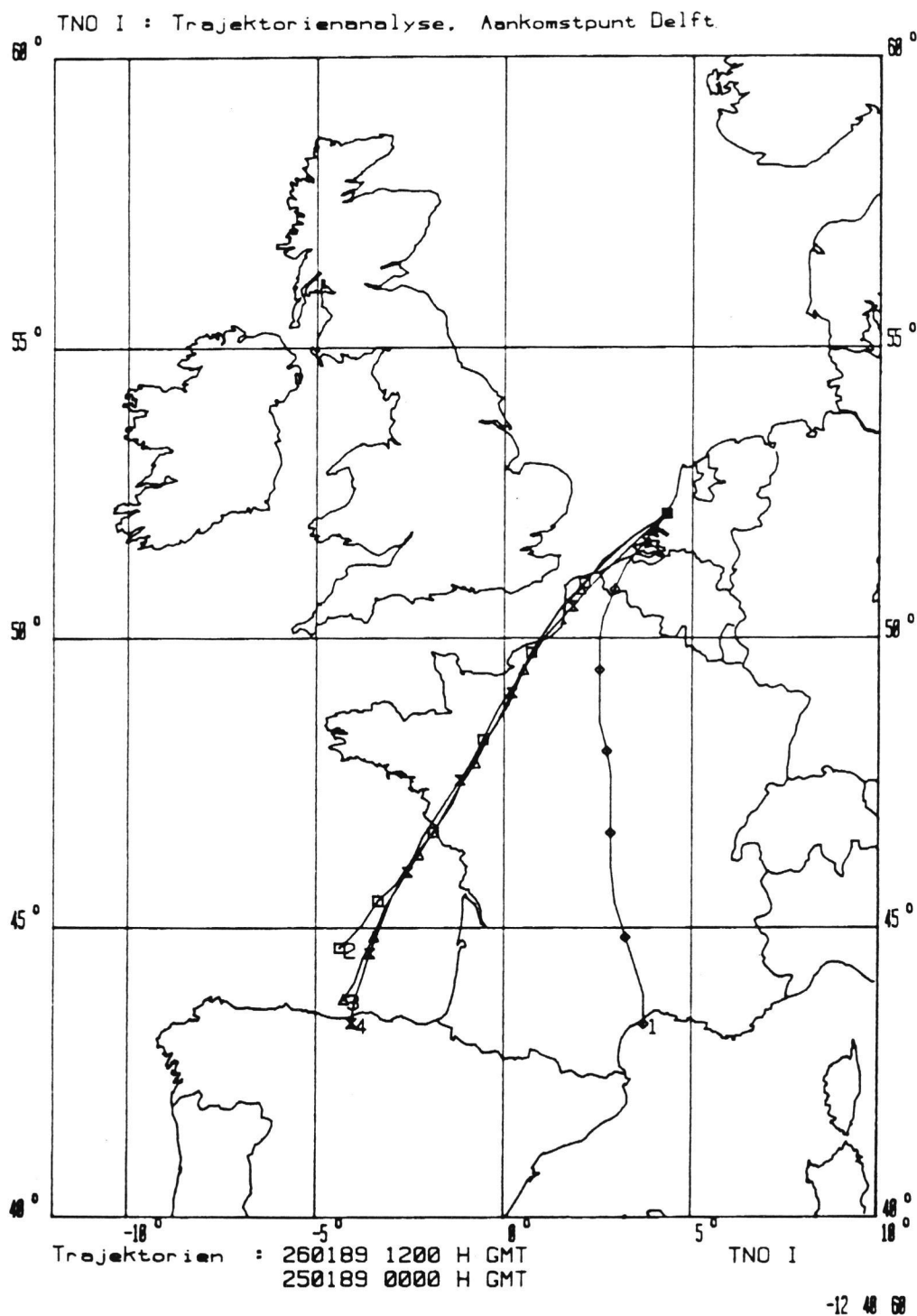
Figuur B.7 SO₂, NO_x, NO, O₃ concentraties (ppb), hoogte (m) en temperatuur (°C) op traject E-F van vlucht 03-11-1988.



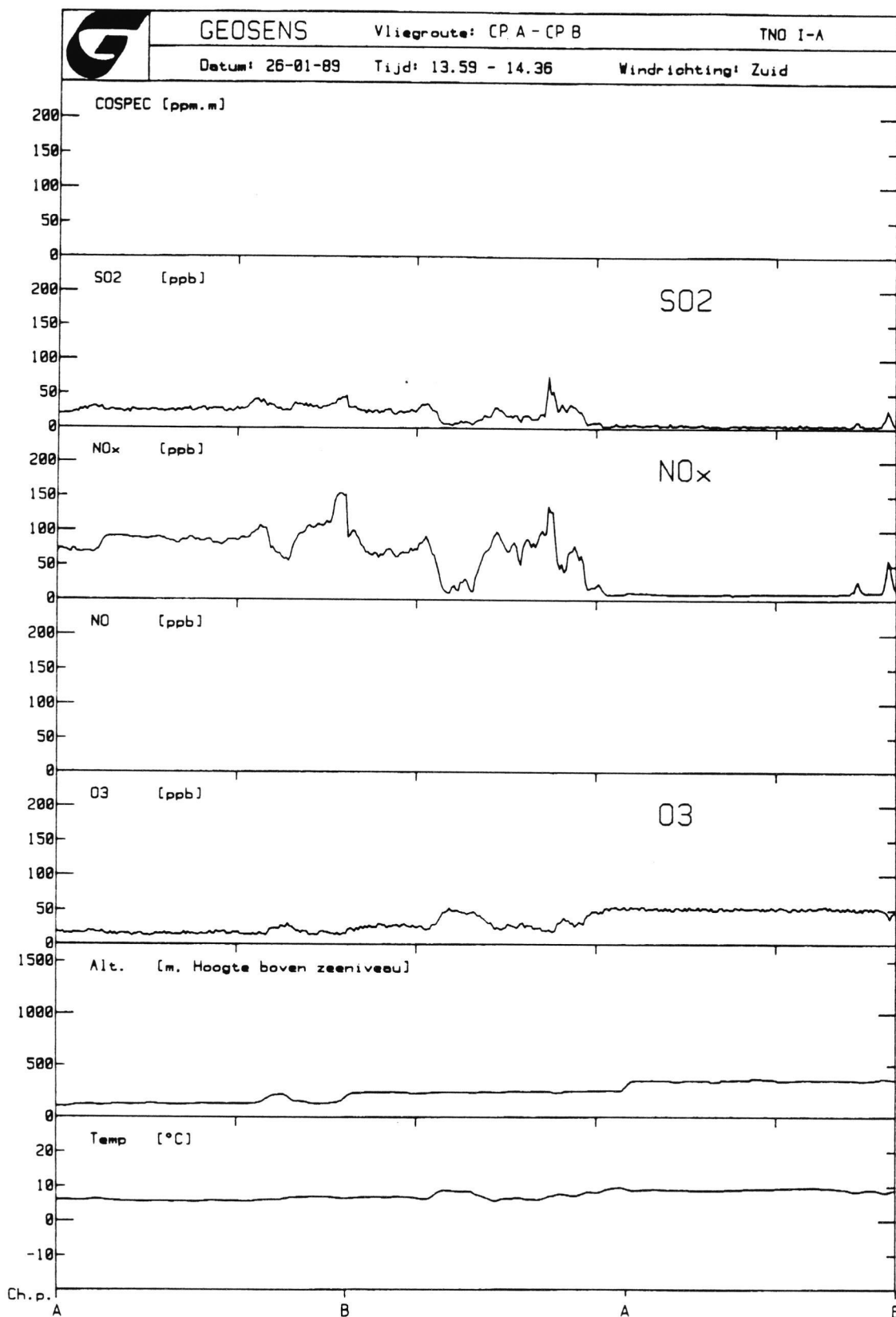
Figuur B.8 Gemeten concentraties ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) op vlucht 03-11-1988 van ethaan, etheen, propaan, propeen, acetyleen, n- en i-butane en n- en i-pentane.
M : concentraties op meetstation Moerdijk.



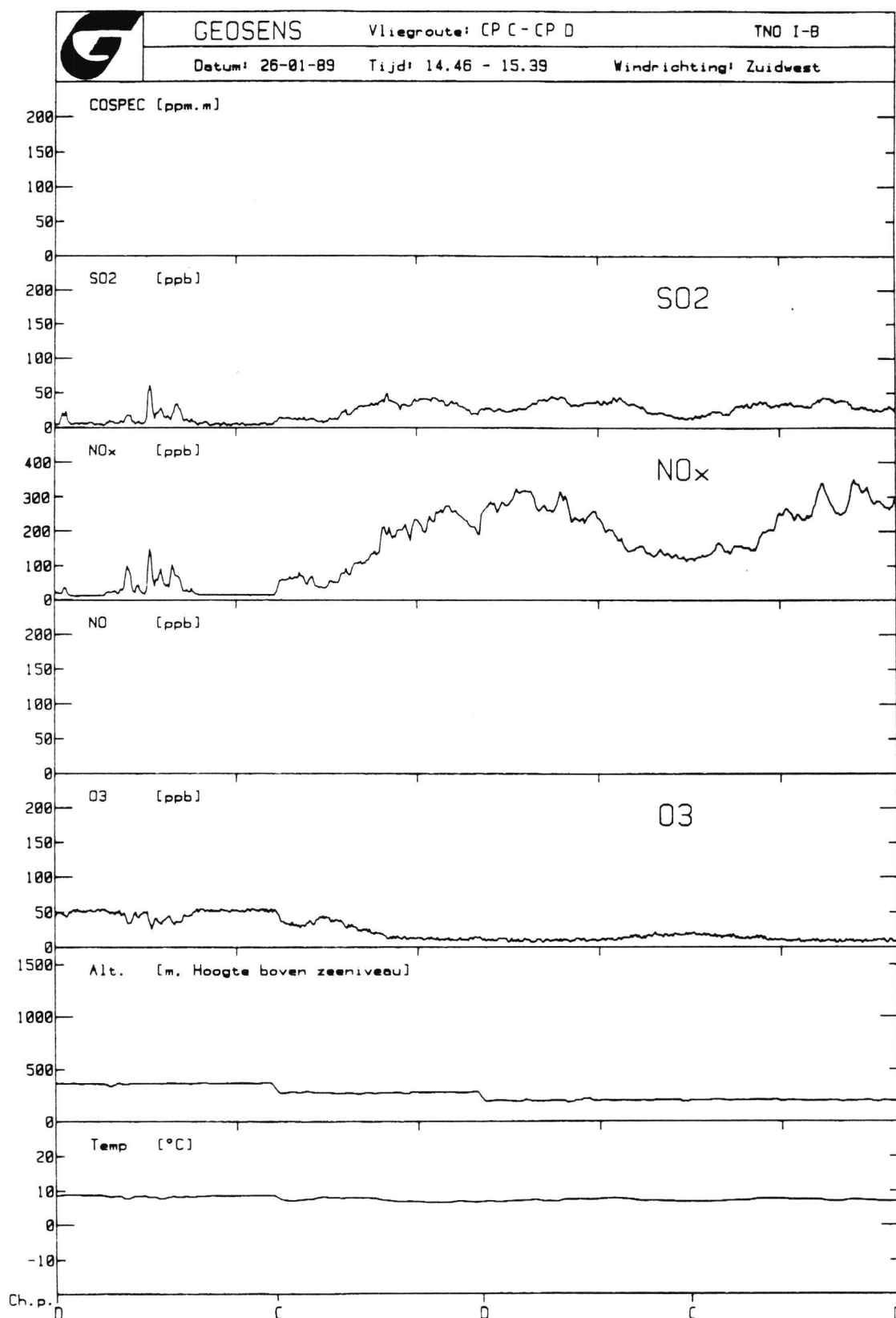
Figuur B.9 Overzicht van meettrajecten op Vlucht 26-01-1989.
A-B op 140, 240 en 350 m hoogte,
C-D op 200, 200, 280 en 370 m hoogte,
E-F op 200 en 290 m hoogte en
G-H op 200 m hoogte.
Windrichting: zuid-zuidwest.



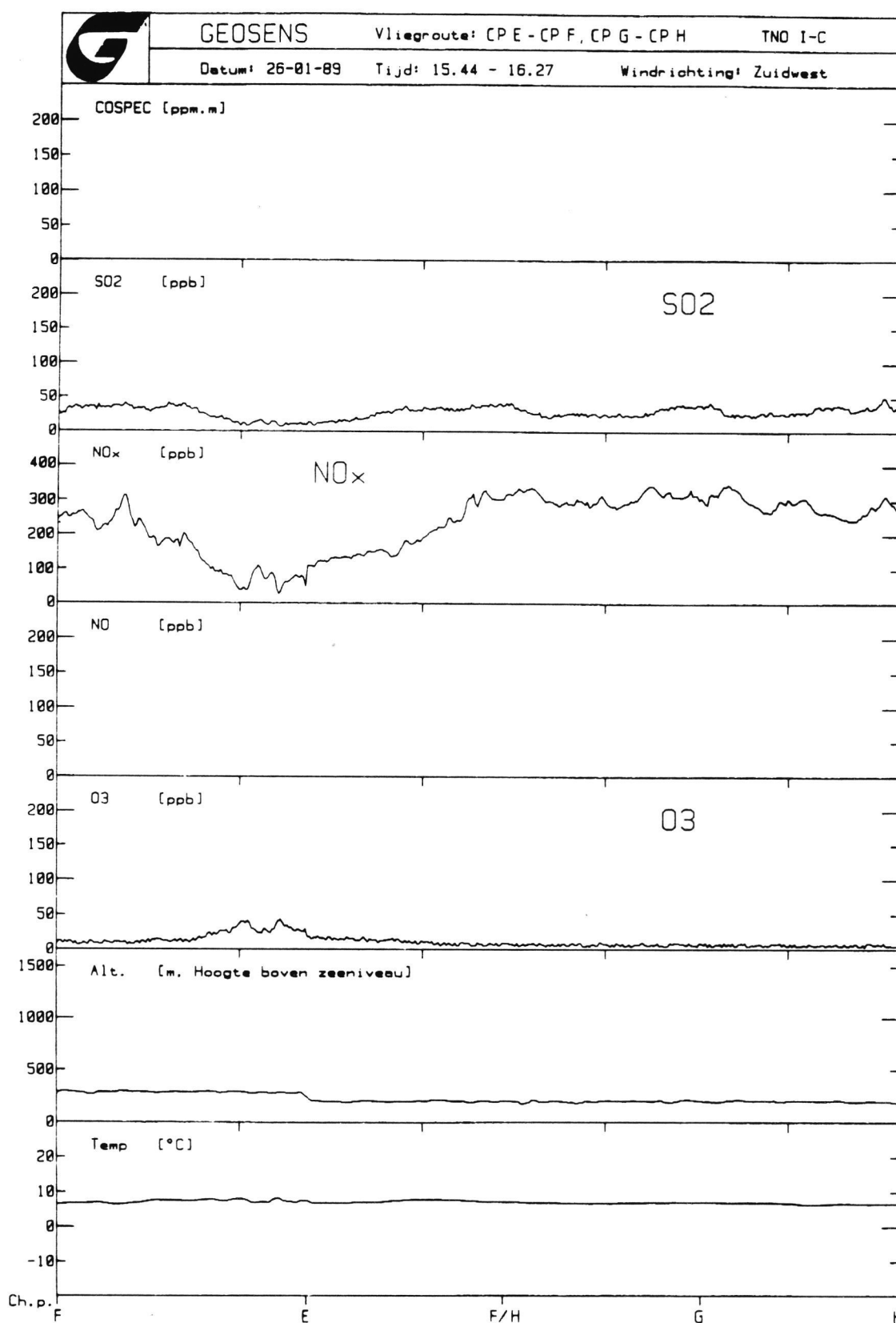
Figuur B.10 Trajectoriën van luchtpakketten die om 12.00 u GMT 26-01-1989 boven Rotterdam aankomen; 1: aankomsthoogte 1000 mbar, 2: aankomsthoogte 925 mbar, 3: aankomsthoogte 850 mbar en 4: aankomsthoogte 700 mbar. Tijd tussen twee punten is 6 uur.



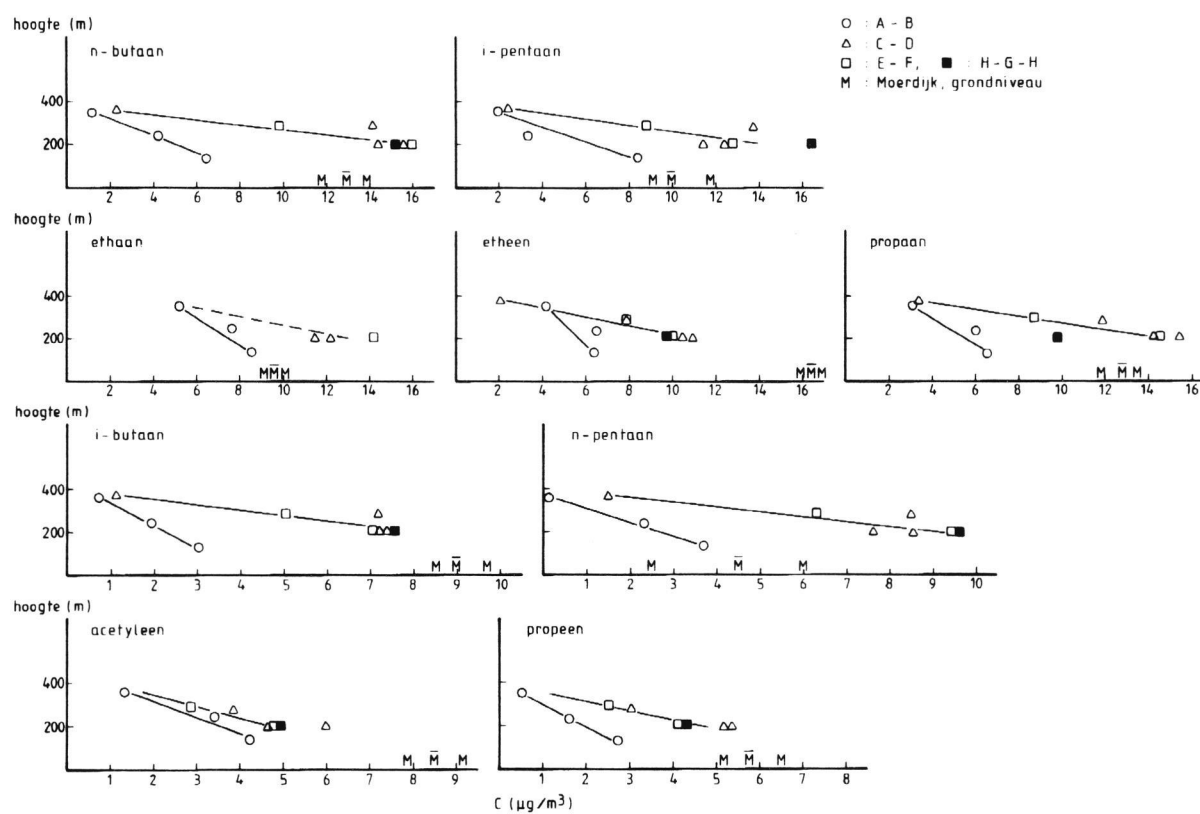
Figuur B.11 SO_2 , NO_x , O_3 concentraties (ppb), hoogte (m) en temperatuur ($^{\circ}\text{C}$) op traject A-B van vlucht 26-01-1989.



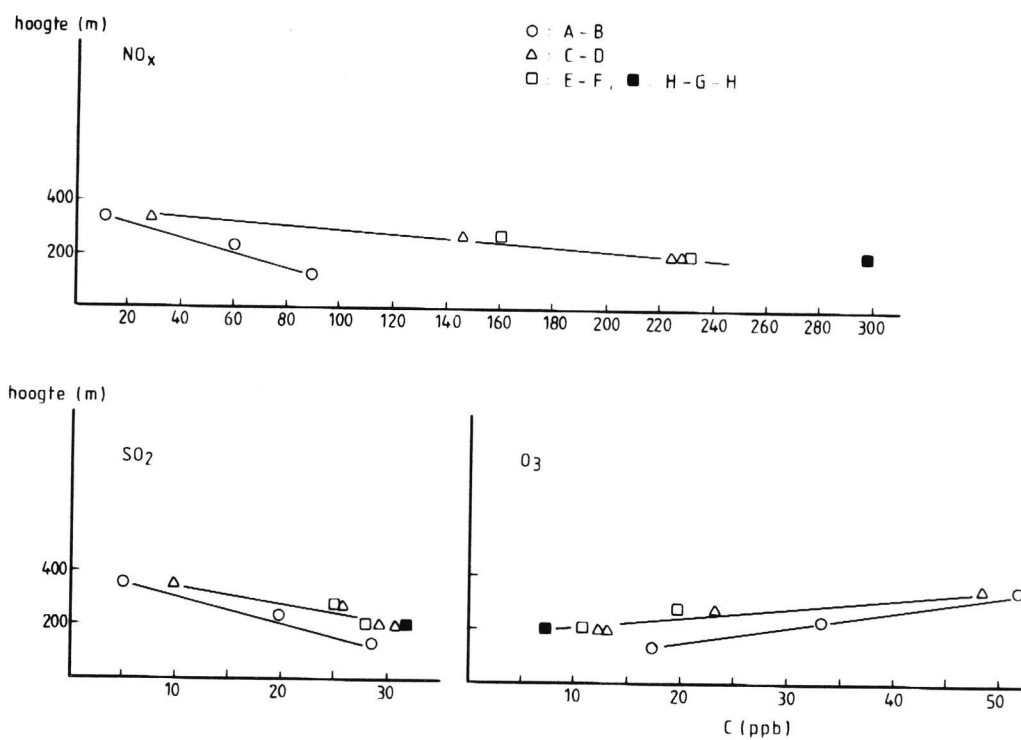
Figuur B.12 SO_2 , NO_x , O_3 concentraties (ppb), hoogte (m) en temperatuur ($^{\circ}C$) op traject C-D van vlucht 26-01-1989.



Figuur B.13 SO₂, NO_x, O₃ concentraties (ppb), hoogte (m) en temperatuur (°C) op traject E-F en H-G-H van vlucht 26-01-1989.



Figuur B.14 Gemeten concentraties ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) op vlucht 26-01-1989 van ethaan, etheen, propaan, propene, acetyleen, n- en i-butaan en n- en i-pentaan.
M : concentraties op meetstation Moerdijk.



Figuur B.15 Trajectagemiddelde concentraties (ppb) op vlucht 26-01-1989 van SO₂, NO_x en O₃.

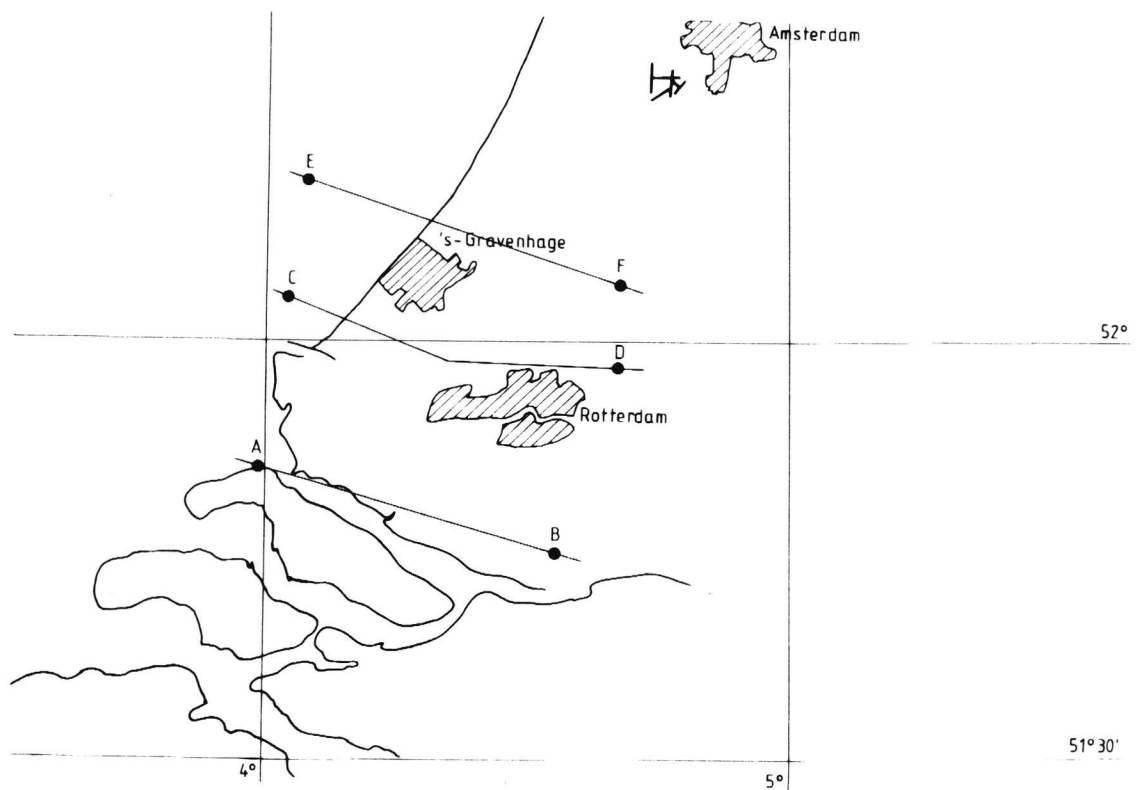
Tabel B.2 *Berekende emissies uit vliegtuigmetingen; overzicht van rekenwijze per vlucht.
Vlucht 26-01-1989.*

Kolom (m) → Stof ↓	Traject: A-B $\int c(z)dz$ ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)		Traject: C-D, E-F ²⁾ $\int c(z)dz$ ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)		Berekende emissies ¹⁾ (ton/dag)
	0-200	200-350	0-200	200-350	
ethaan	1690	960	2560	1410 ³⁾	(30,5)
etheen	1280	790	2000	900	18,0
acetyleen	820	360	920	470	5,1
propaan	1270	650	2800	1300	50,0
propeen	520	190	920	420	14,7
n-butaan	1240	460	3040	1300	60,5
i-butaan	580	220	1460	630	29,6
n-pentaaan	710	200	1700	750	35,7
i-pentaaan	1620	630	2800	1240	41,3
SO ₂	14540	5010	16020	8010	113,6
NO _x	32830	10080	92160	38880	2026,5
windsnelheid (m/s)	6	8	6	8	

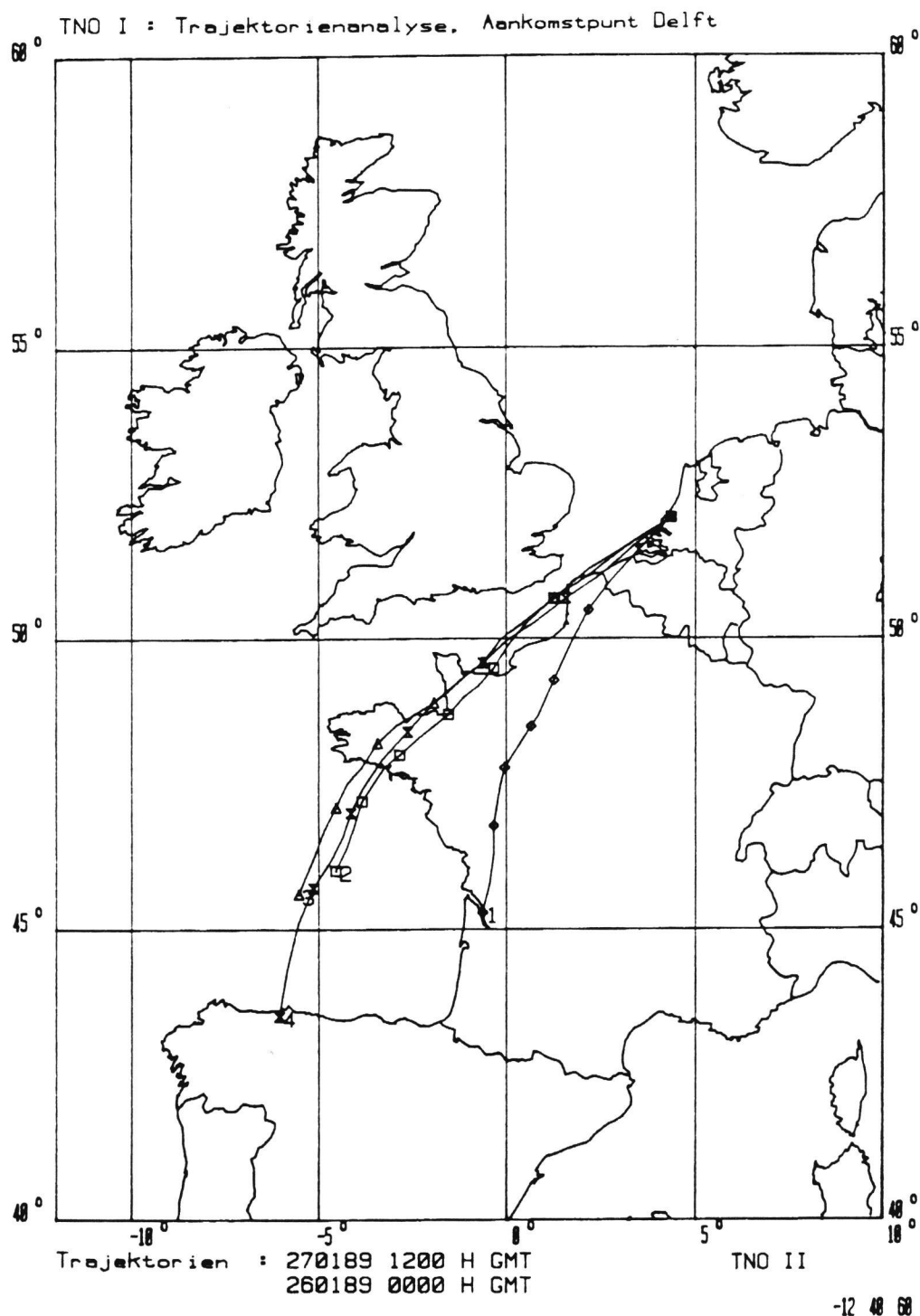
1) pluimbreedte : 40 km

2) zie Figuur B.14

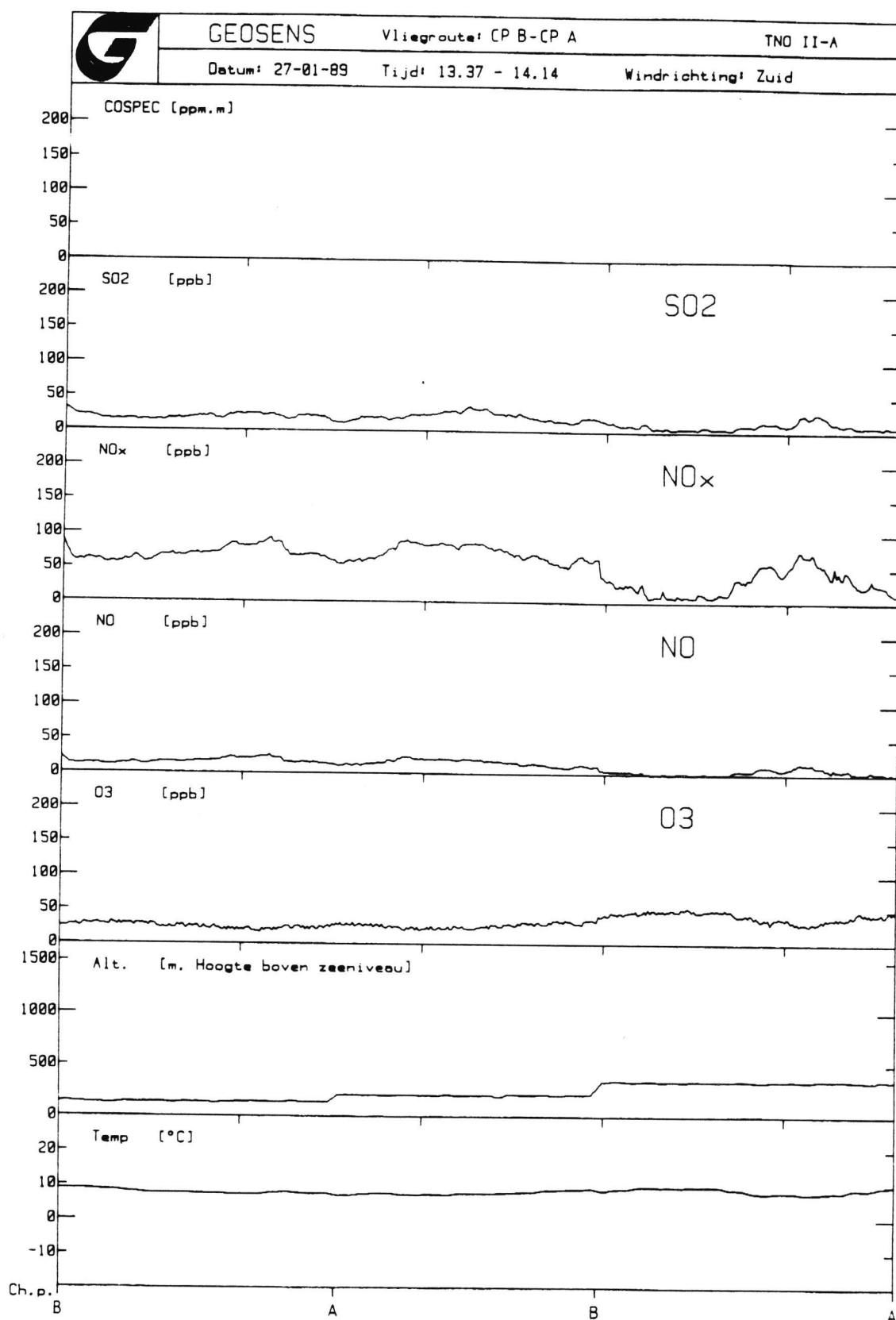
3) gebruikt: 6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ op 350 m hoogte



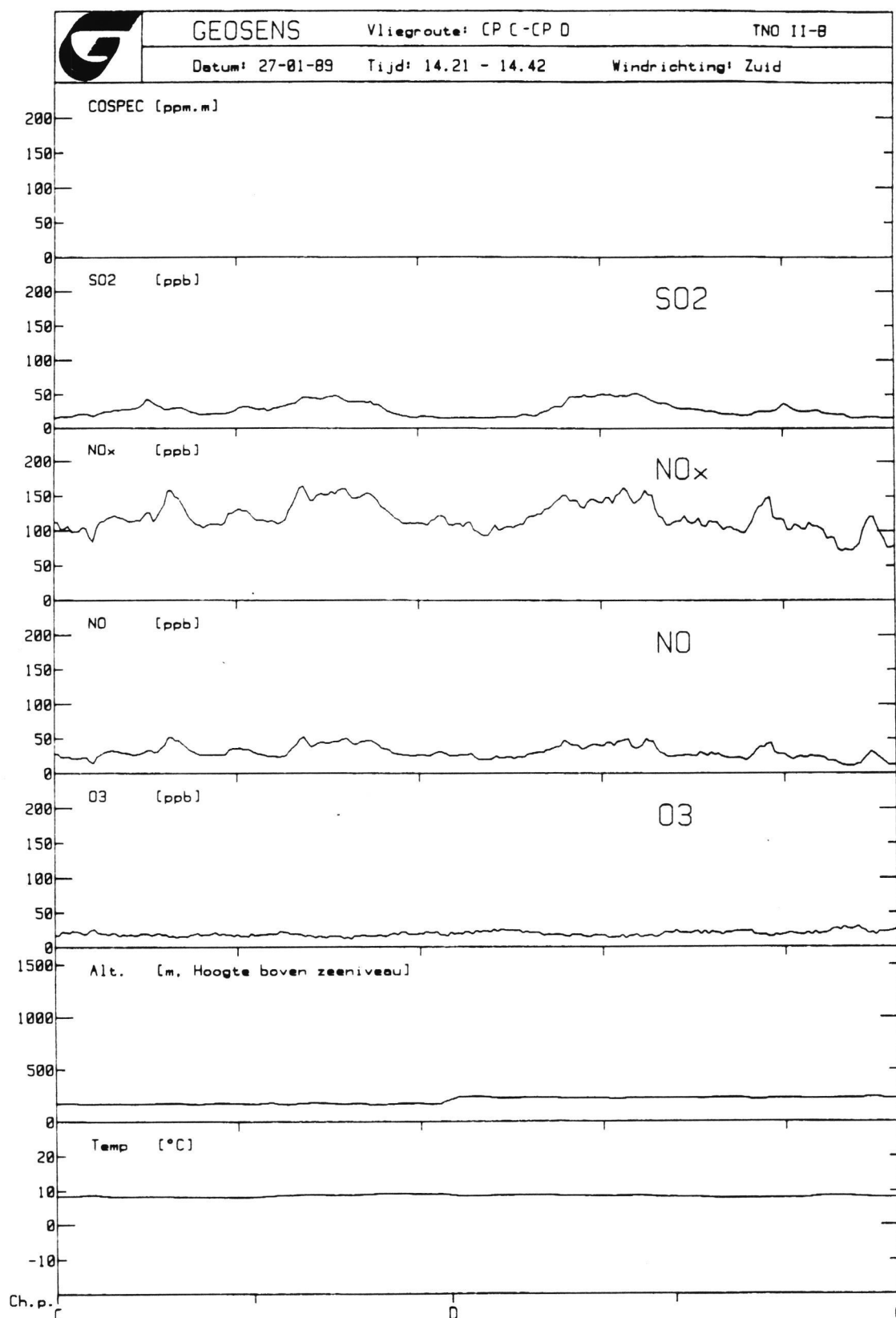
Figuur B.16 Overzicht van meettrajecten op Vlucht 27-01-1989.
A-B op 140, 210 en 350 m hoogte,
C-D op 180 en 230 m hoogte, en
E-F op 170, 180, 240 en 300 m hoogte.
Windrichting: zuid-zuidwest.



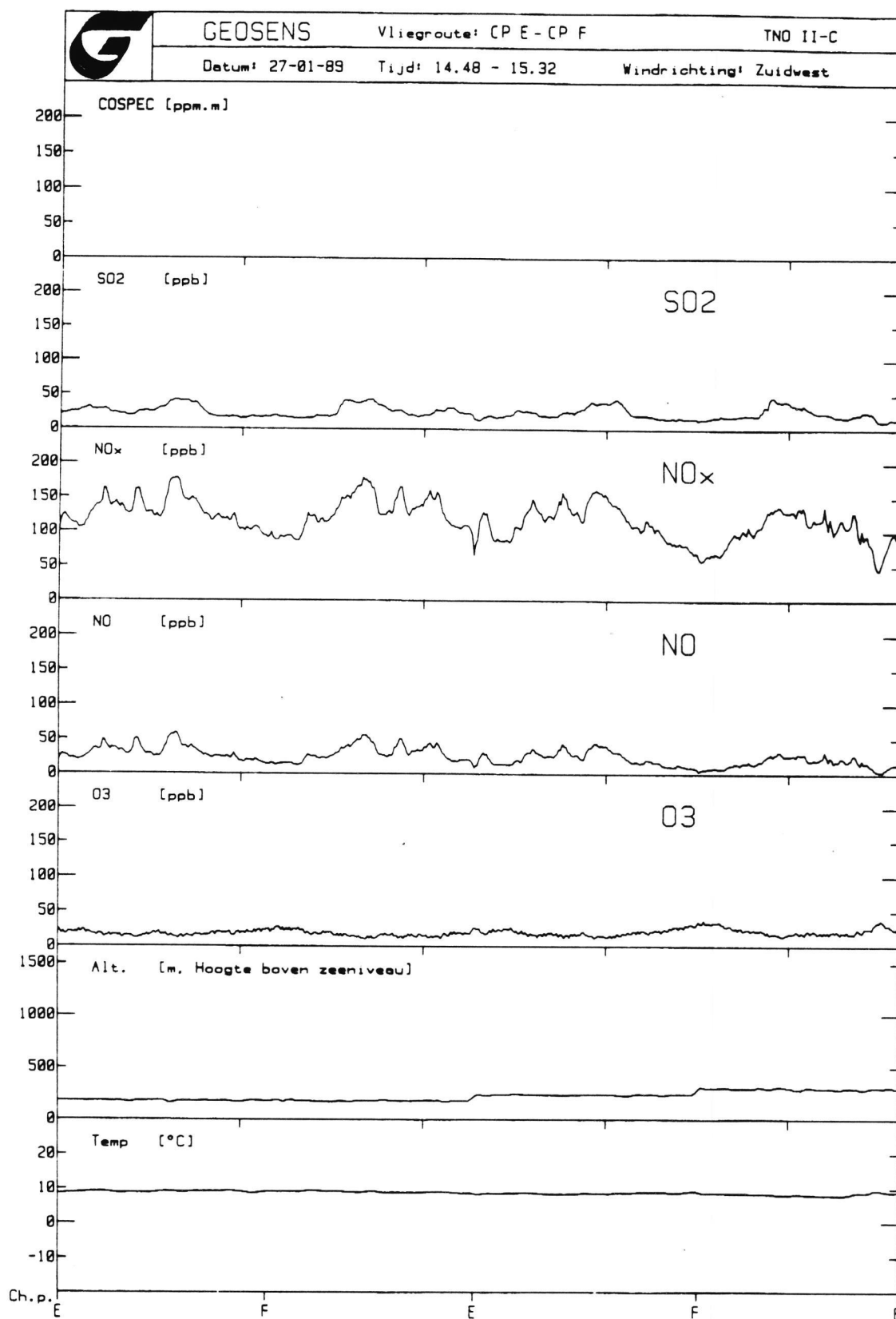
Figuur B.17 Trajectoriën van luchtpakketten die om 12.00 u GMT 27-01-1989 boven Rotterdam aankomen; 1: aankomsthoogte 1000 mbar, 2: aankomsthoogte 925 mbar, 3: aankomsthoogte 850 mbar en 4: aankomsthoogte 700 mbar. Tijd tussen twee punten is 6 uur.



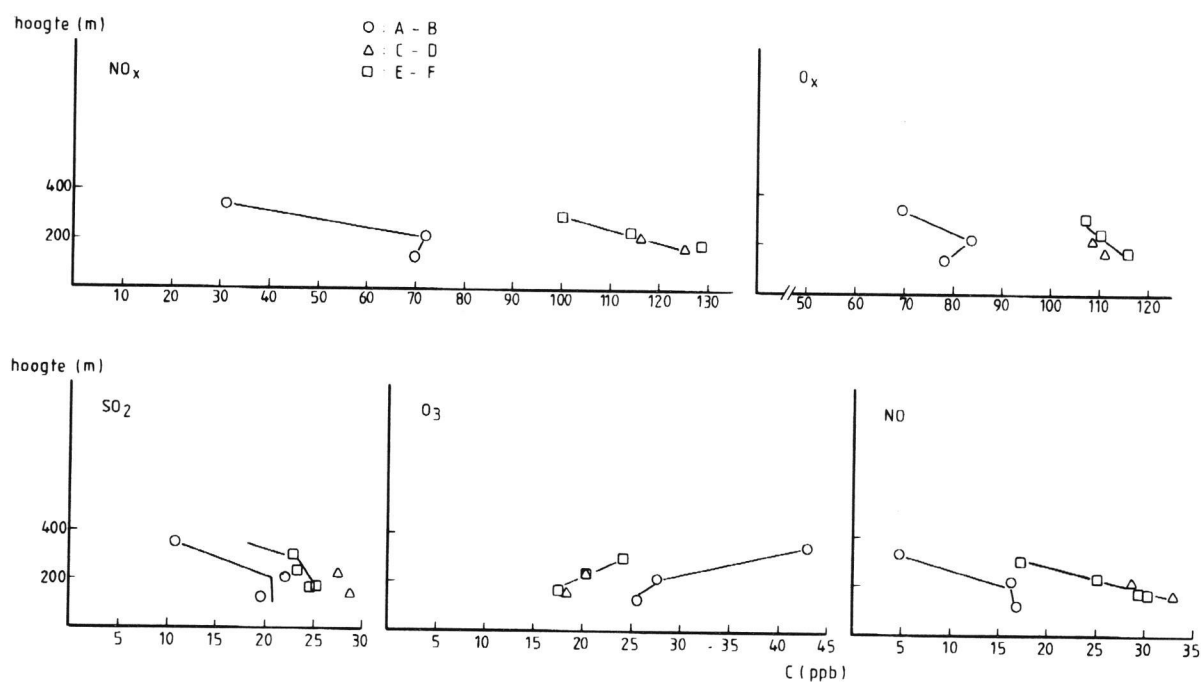
Figuur B.18 SO_2 , NO_x , NO , O_3 concentraties (ppb), hoogte (m) en temperatuur (°C) op traject A-B van vlucht 27-01-1989.



Figuur B.19 SO₂, NO_x, NO, O₃ concentraties (ppb), hoogte (m) en temperatuur (°C) op traject C-D van vlucht 27-01-1989.



Figuur B.20 SO₂, NO_x, NO, O₃ concentraties (ppb), hoogte (m) en temperatuur (°C) op traject E-F van vlucht 27-01-1989.



Figuur B.21 Trajectagemiddelde concentraties (ppb) op vlucht 27-01-1989 van SO₂, NO_x, NO, O₃ en O_x.

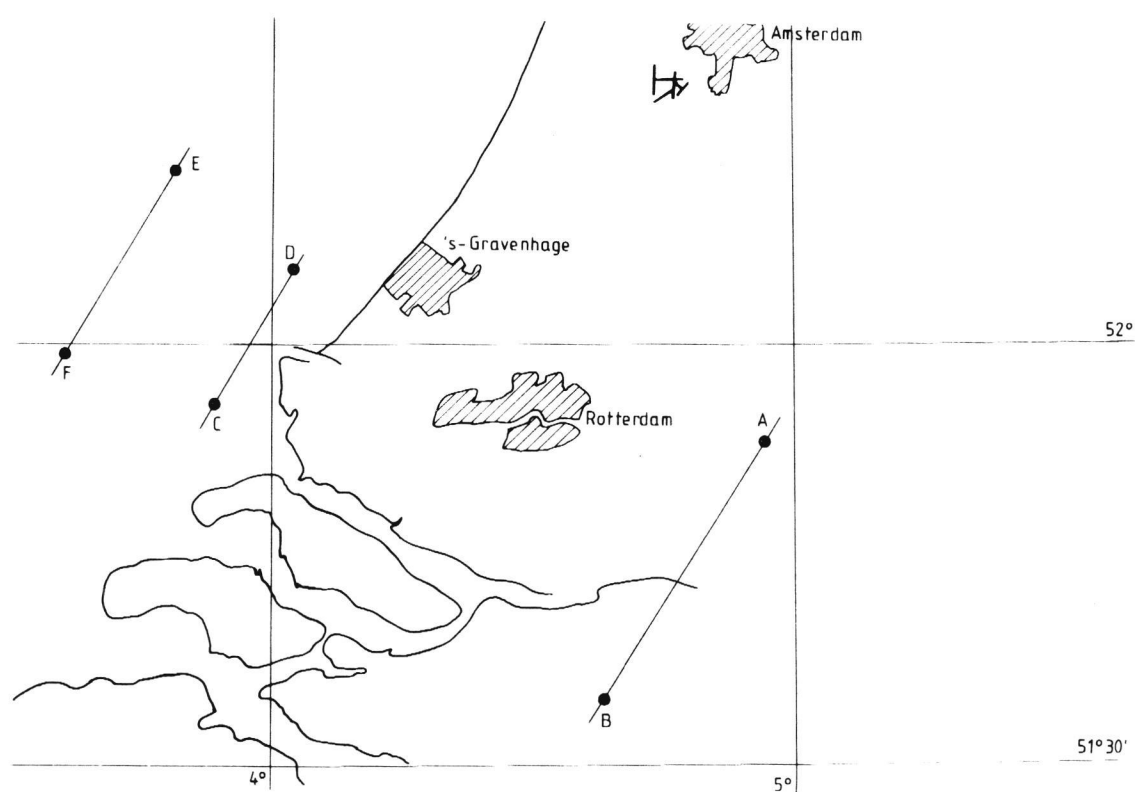
Tabel B.3 *Berekende emissies uit vliegtuigmetingen; overzicht van rekenwijze per vlucht.*
Vlucht 27-01-1989.

Kolom (m) → Stof ↓	Traject: A-B $\int c(z)dz$ ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)		Traject: C-D, E-F ²⁾ $\int c(z)dz$ ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)		Berekende emissies ¹⁾ (ton/dag)
	0-200	200-300 ³⁾	0-200	200-300 ³⁾	
SO ₂	11220	4540	13350	6400	130
NO _x (in NO ₂ equi.)	27650	10750	47690	20930	940
windsnelheid (m/s)	8	11	8	11	

1) pluimbreedte : 40 km

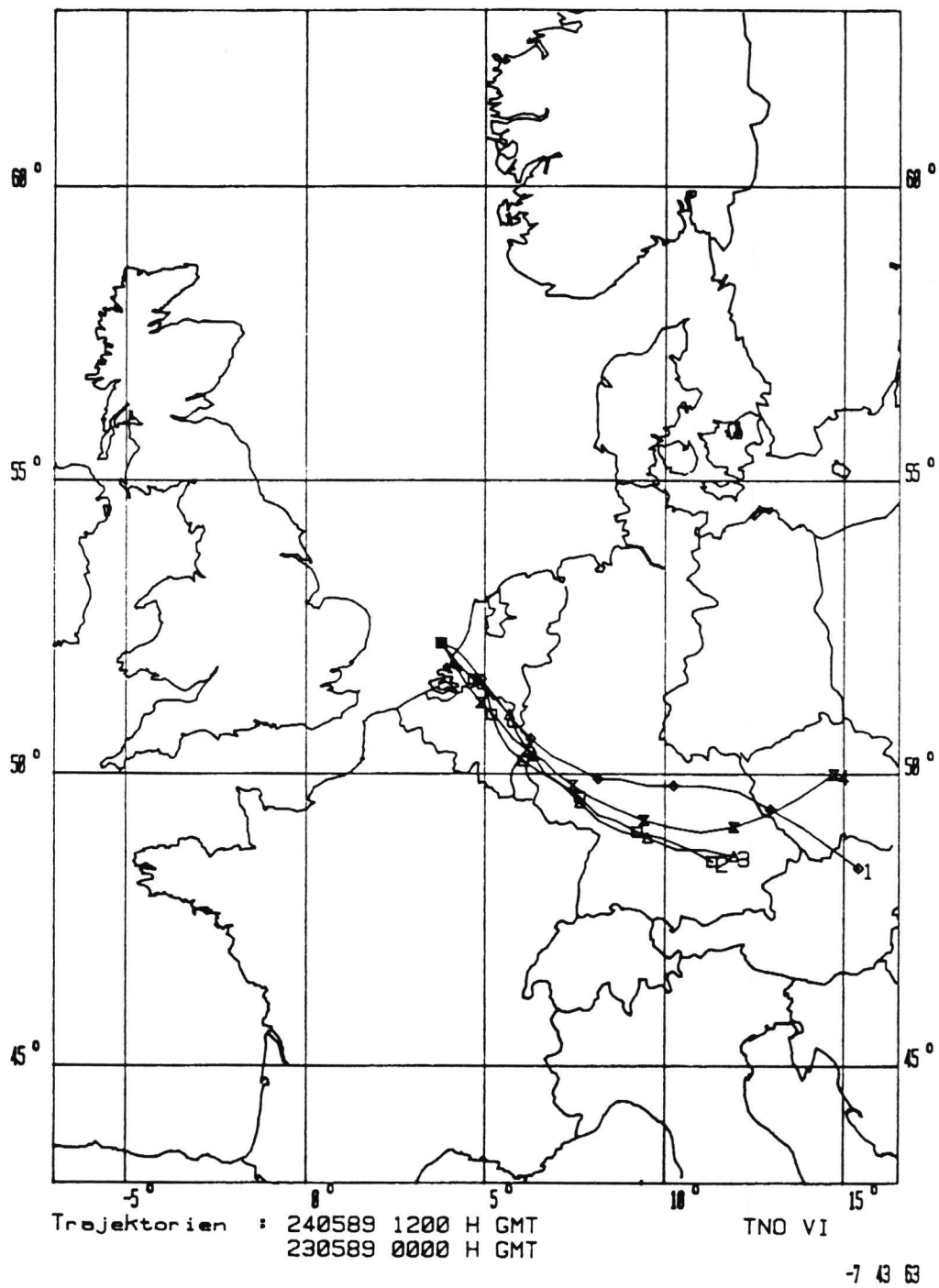
2) zie Figuur B.21

3) er is geen extrapolatie uitgevoerd boven 300 m, dit geeft een conservatieve schatting.

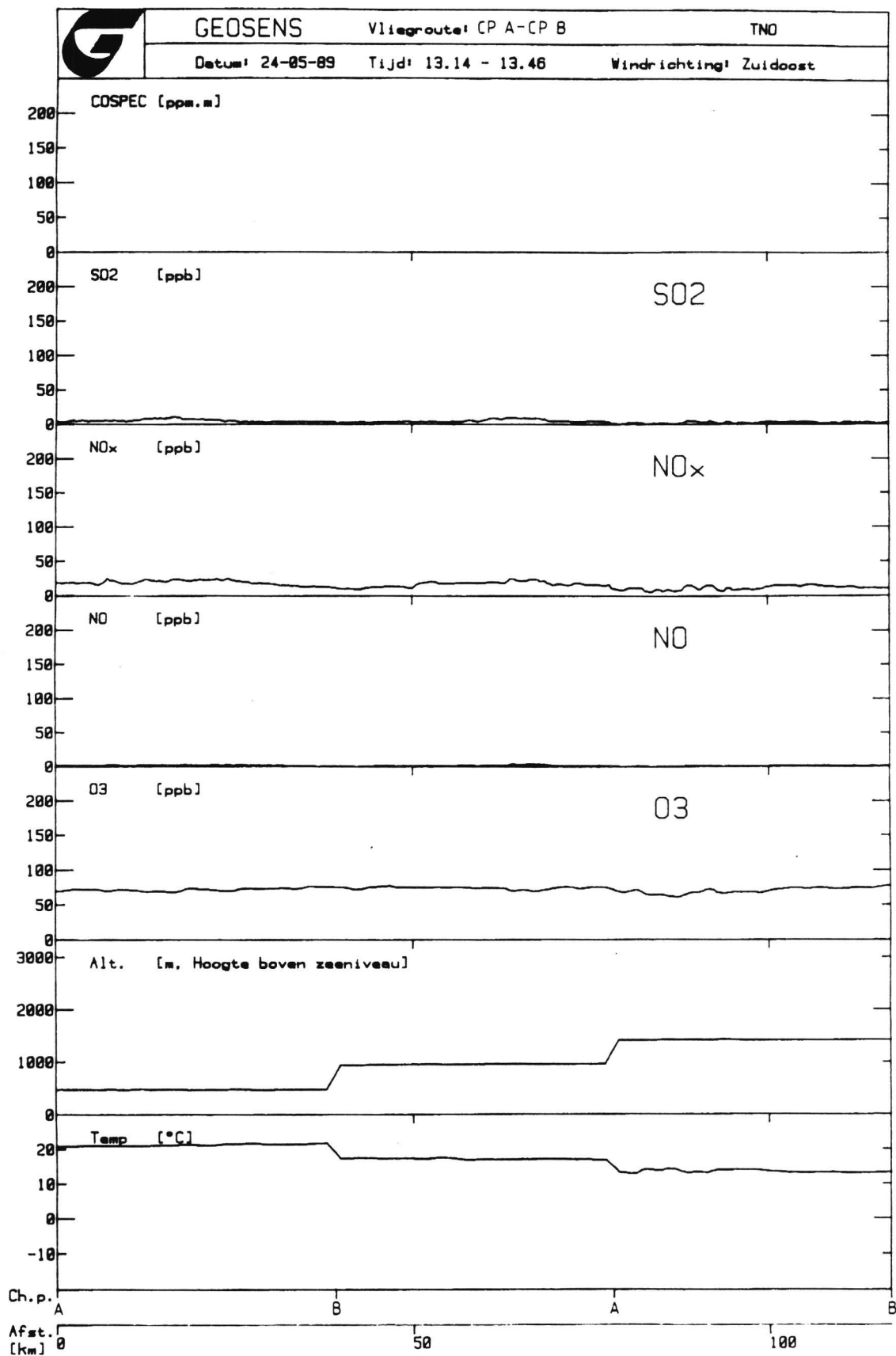


Figuur B.22 Overzicht van meettrajecten op Vlucht 24-05-1989.
A-B op 500, 1000 en 1500 m hoogte,
C-D op 300, 600 en 900 m hoogte, en
E-F op 500, 1000, 1500 en 2000 m hoogte.
Windrichting: zuidoost.

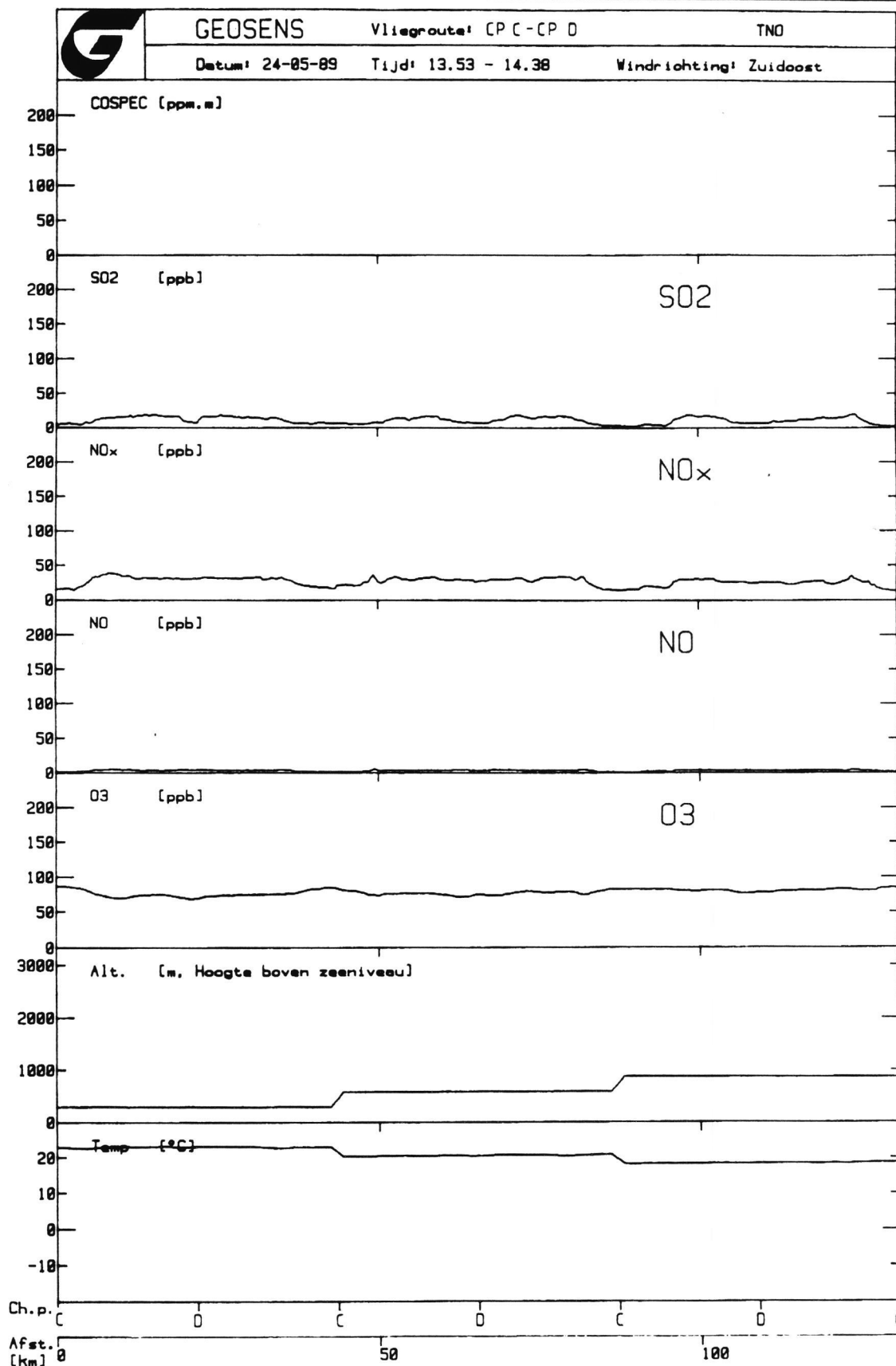
TNO VI : Trajektorienanalyse.



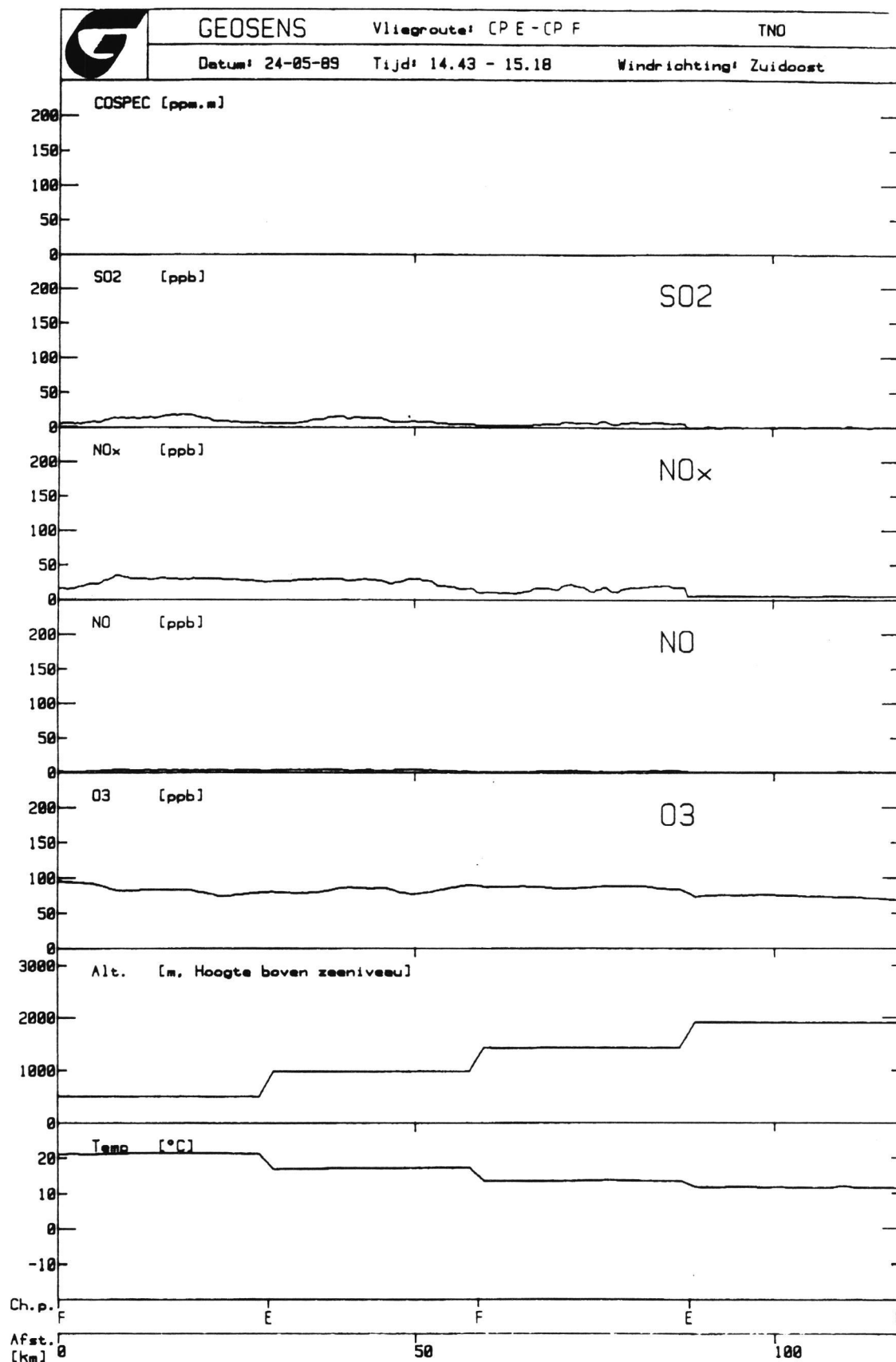
Figuur B.23 Trajectoriën van luchtpakketten die om 12.00 u GMT 24-05-1989 boven Rotterdam aankomen; 1: aankomsthoogte 1000 mbar, 2: aankomsthoogte 925 mbar, 3: aankomsthoogte 850 mbar en 4: aankomsthoogte 700 mbar. Tijd tussen twee punten is 6 uur.



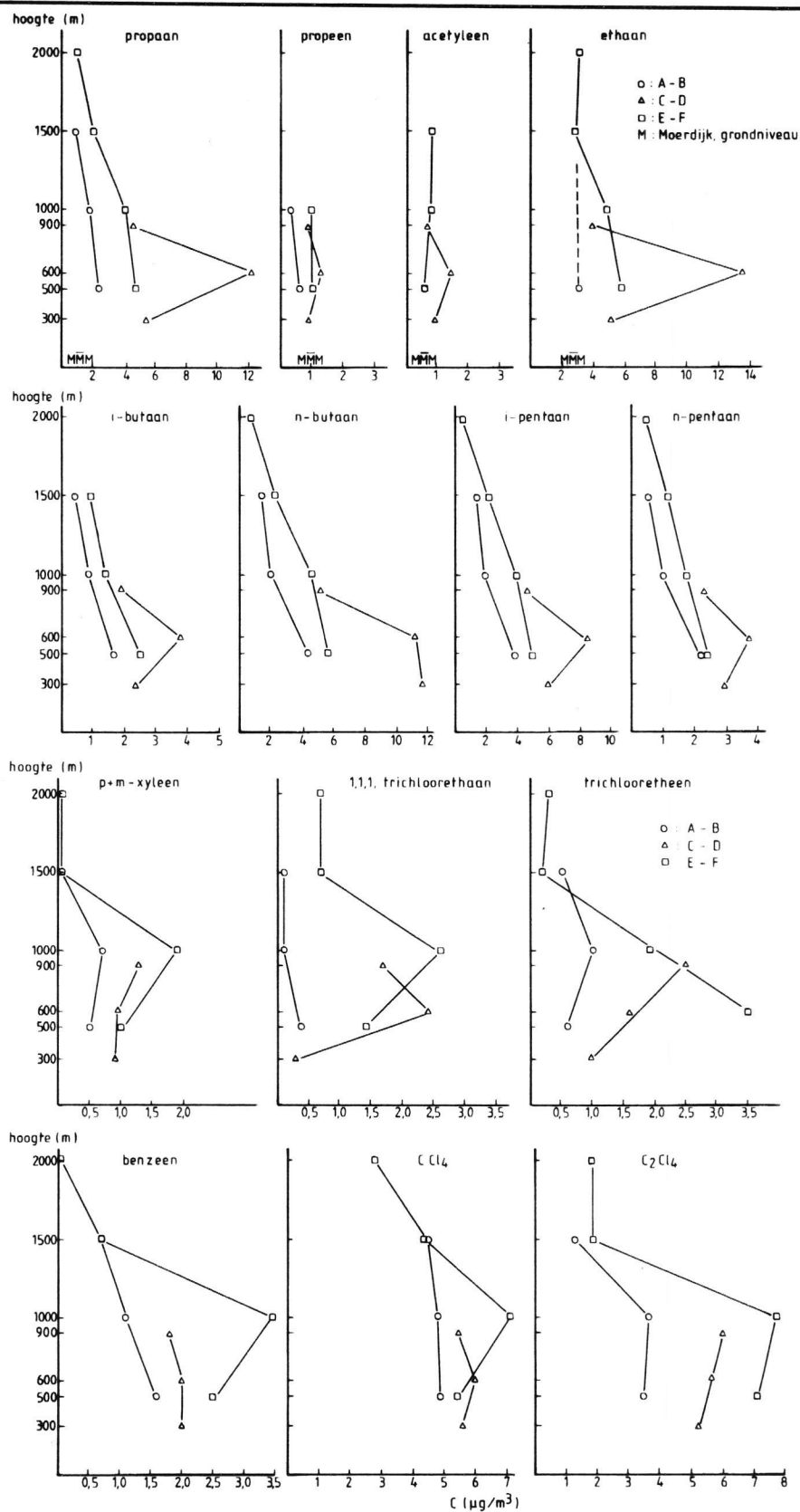
Figuur B.24 SO₂, NO_x, NO, O₃ concentraties (ppb), hoogte (m) en temperatuur (°C) op traject A-B van vlucht 24-05-1989.



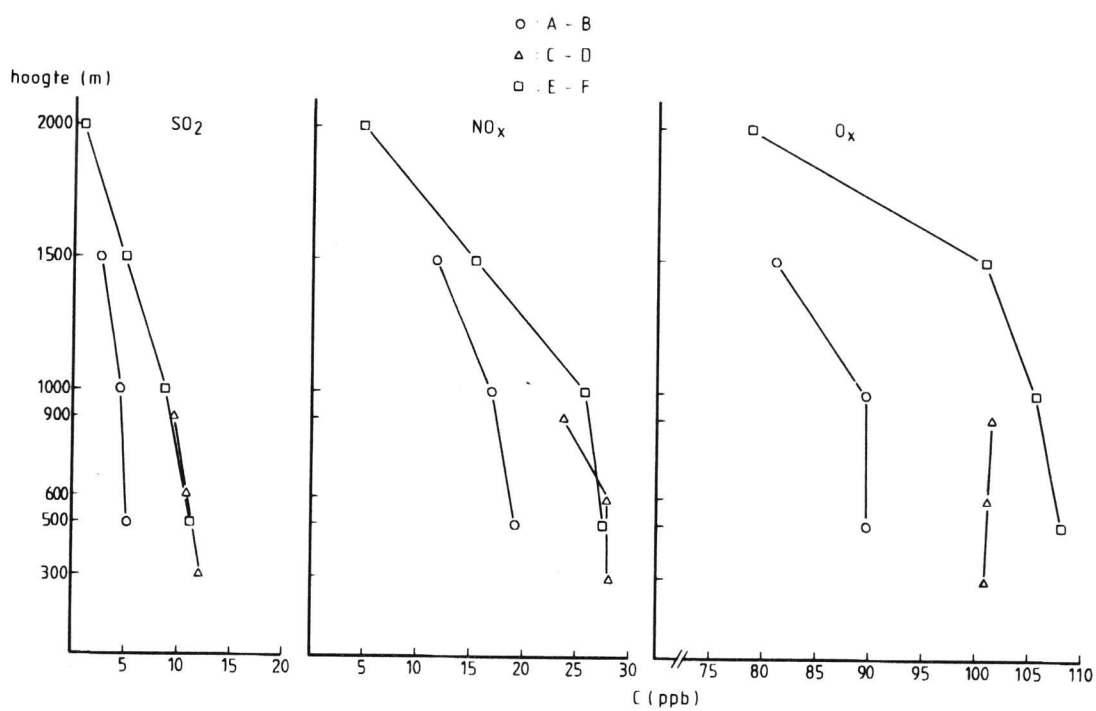
Figuur B.25 SO₂, NO_x, NO, O₃ concentraties (ppb), hoogte (m) en temperatuur (°C) op traject C-D van vlucht 24-05-1989.



Figuur B.26 SO₂, NO_x, NO, O₃ concentraties (ppb), hoogte (m) en temperatuur (°C) op traject E-F van vlucht 24-05-1989.



Figuur B.27 Gemeten concentraties ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) op vlucht 24-05-1989 van ethaan, etheen, propaan, propeen, acetyleen, n- en i-butaan, n- en i-pentaaan, benzeen, tetrachloormethaan, tetrachlooretheen, p+m-xyleen, 1,1,1-trichloorethaan en trichlooretheen.
 M : concentraties op meetstation Moerdijk.



Figuur B.28 Trajectgemiddelde concentraties (ppb) op vlucht 24-05-1989 van SO_2 , NO_x en O_3 .

Tabel B.4 Berekende emissies uit vliegtuigmetingen; overzicht van rekenwijze per vlucht.
Vlucht 24-05-1989.

Kolom (m) → Stof ↓	Traject: A-B ∫ c(z)dz (μg/m ²)			Traject: C-D ∫ c(z)dz (μg/m ²)				Berekende emissies ¹⁾ (ton/dag)
	0-500	500-1000	1000-1500	0-300	300-600	600-900	900-1500 ⁴⁾	
ethaan ⁵⁾	1500	1500	1500	1500	2790	2640	2100	61,3
etheen	-	-	-	-	-	-	-	-
acetyleen	300	300	300	270	360	330	450	7,3
propaan	1150	1050	680	1620	2640	2520	1980	81,8
propeen	300	230	-	240	320	320	90 ²⁾	5,7
n-butaan	2200	1600	850	1800 ³⁾ 3510	2580 ³⁾ 3470	2460 2460	2220 2220	63,1 96,8
i-butaan	850	650	300	690	900	840	840	21,4
n-pentaan	1100	800	380	870	990	900	1020	22,2
i-pentaan	1900	1430	830	1740	2130	1950	2040	53,2
benzeen	800	680	450	600	600	570	750	8,9
p,m-xyleen	250	300	180	270	280	340	390	8,0
1,1,1-trichloorethaan	200	130	50	90	400	610	720	21,6
trichlooretheen	300	400	380	300	400	630	810	15,6
tetrachloormethaan	2450	2450	2350	1680	1740	1720	3000	14,3
tetrachlooretheen	1750	1800	1230	1560	1620	1740	2340	36,9
SO ₂	6840	6370	4390	9570	8950	7770	10860	281
NO _x (in NO ₂ equi.)	17860	16530	12760	15900	15690	14190	20880	288
windsnelheid (m/s)	7,5	7,5	10	7,5	7,5	7,5	10	

1) pluimbreedte : 20 km

2) 900-1000 m

3) concentratie op 300 m: 6 μg/m³

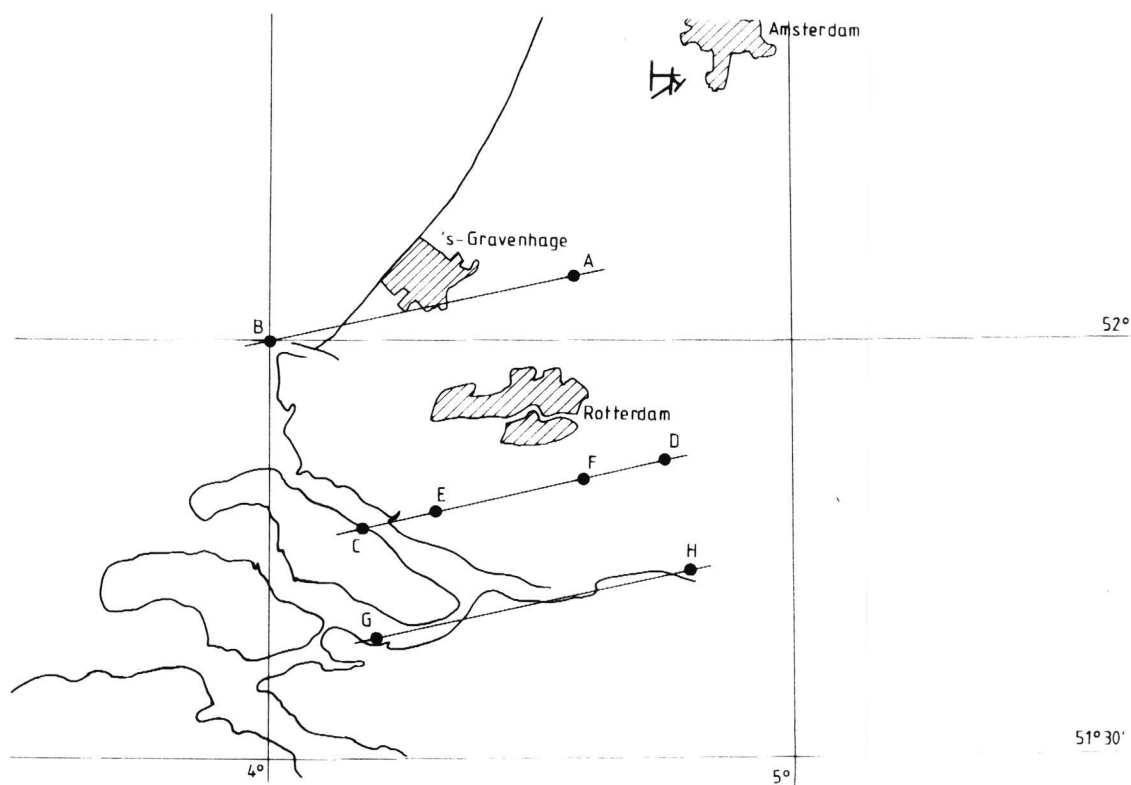
4) aansluiting op 1500 m punt van E-F, zie Figuren B.27 en B.28

5) voorbelaste ethaanprofiel homogeen verondersteld

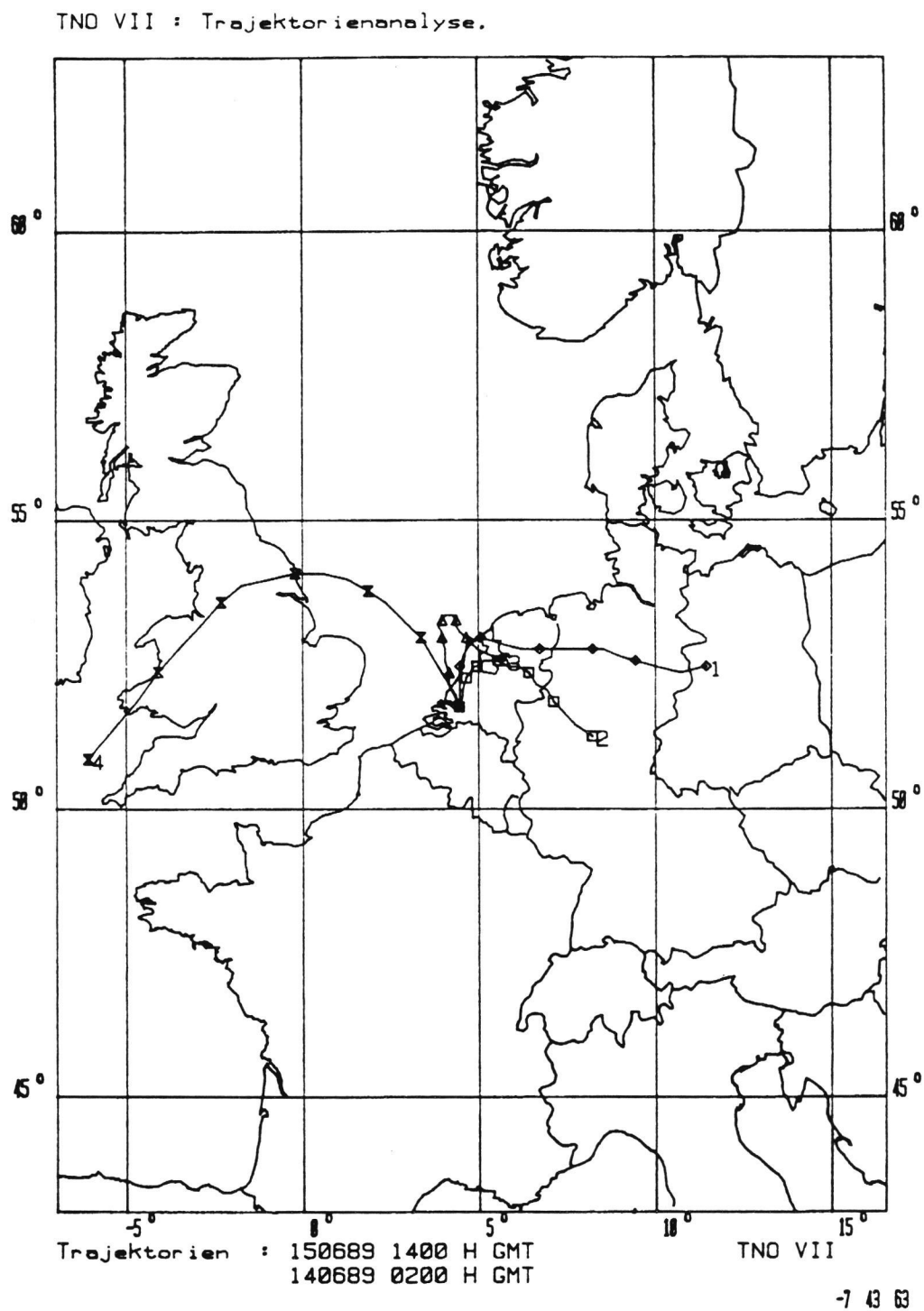
Tabel B.5 *Berekende emissies uit vliegtuigmetingen; overzicht van rekenwijze per vlucht.*
Vlucht 24-05-1989.

Kolom (m) → Stof ↓	Traject: A-B $\int c(z)dz$ ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)			Traject: E-F $\int c(z)dz$ ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)			Berekende emissies ¹⁾ (ton/dag)
	0-500	500-1000	1000-1500	0-500	500-1500	1000-1500	
ethaan	1500	1500	1500	2900	2650	1900	59,9
etheen	-	-	-	-	-	-	-
acetyleen	300	300	300	300	350	400	3,6
propaan	1150	1050	680	2350	2230	1550	68,8
propeen	300	230	-	500	500	-	8,8
n-butaan	2200	1600	850	2800	2550	1700	52,2
i-butaan	850	650	300	1200	950	600	20,4
n-pentaaan	1100	800	380	1150	1000	700	13,2
i-pentaaan	1900	1430	830	2350	2180	1550	42,0
benzeen	800	680	450	1250	1470	1020	38,9
p,m-xyleen	250	300	180	500	720	470	20,5
1,1,1-trichloorethaan	200	130	50	700	1000	820	46,6
trichlooretheen	300	400	380	1750	1370	550	51,4
tetrachloormethaan	2450	2450	2350	2700	3150	2900	32,7
tetrachlooretheen	1750	1800	1230	3550	3700	2370	101
SO ₂	6840	6370	4390	14350	12640	8540	375
NO _x (in NO ₂ equi.)	17860	16530	12760	25560	24360	18240	444
windsnelheid (m/s)	7,5	7,5	10	7,5	7,5	10	

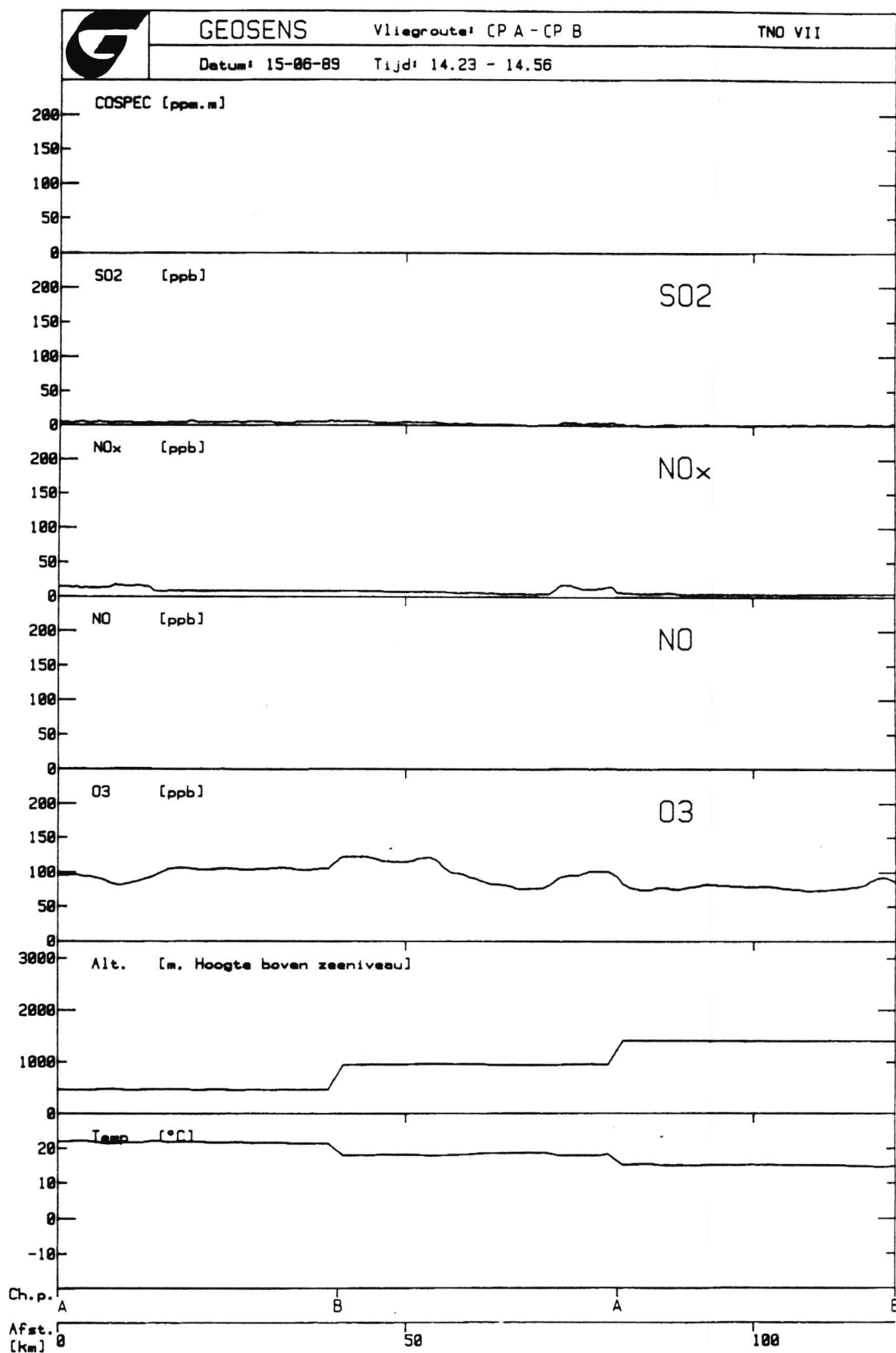
1) pluimbreedte : 30 km



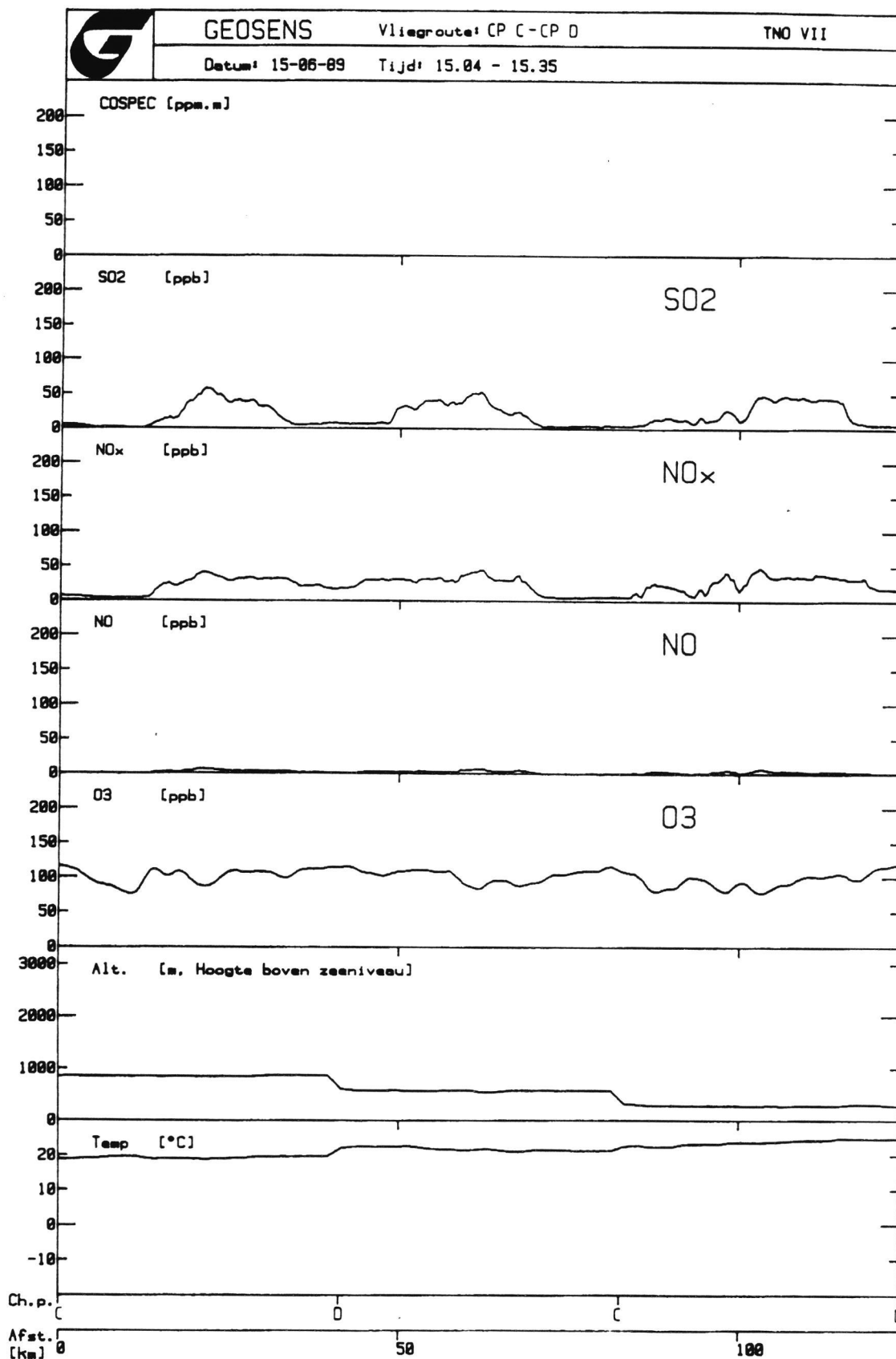
Figuur B.29 *Overzicht van meettrajecten op vlucht 15-06-1989.*
A-B op 500, 1000 en 1500 m hoogte
C-D op 300, 600 en 900 m hoogte
F-E-F op 600 m en
G-H op 300 en 600 m hoogte
windrichting: noord-noordwest



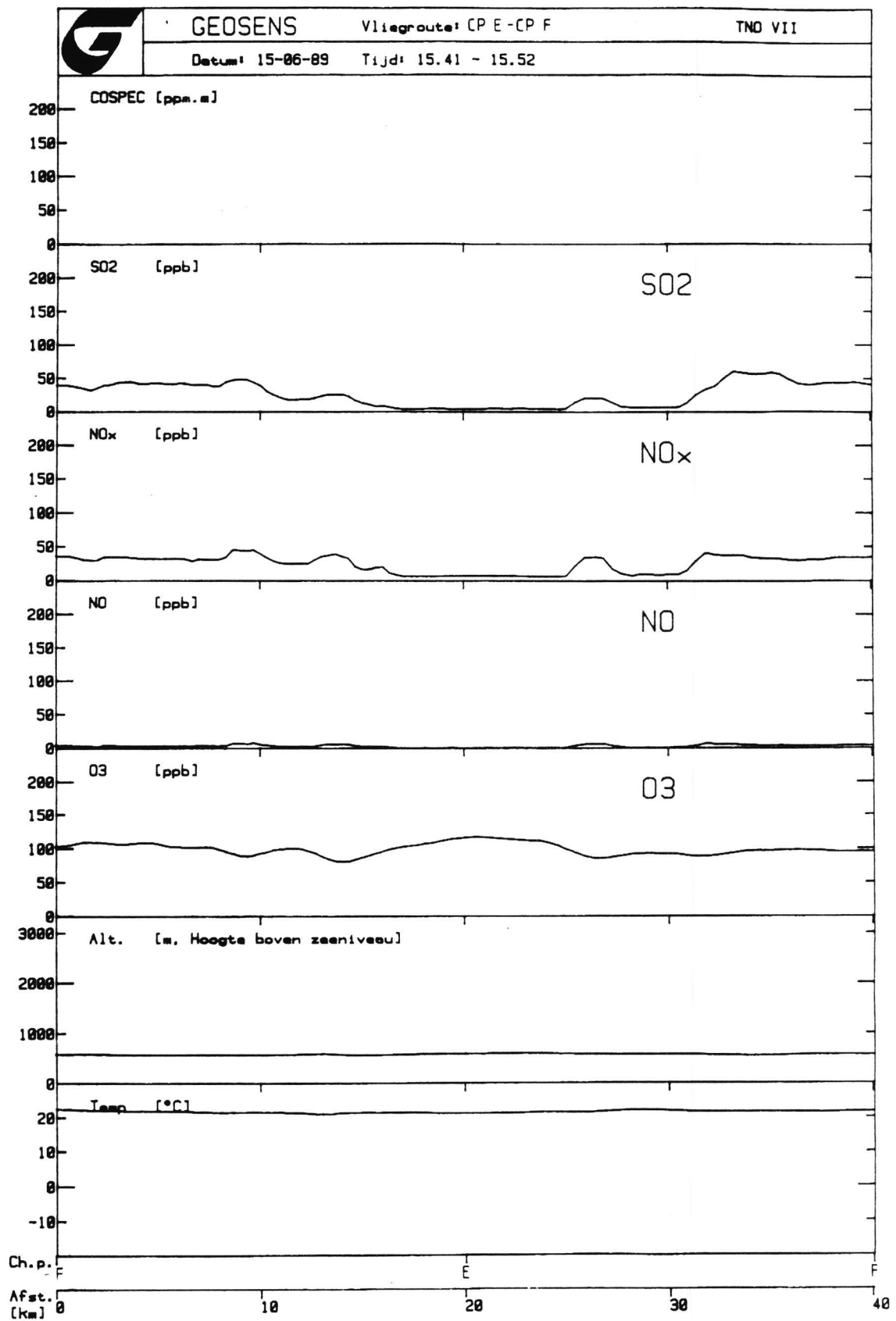
Figuur B.30 Trajectoriën van luchtpakketten die om 12.00 u GMT 15-06-1989 boven Rotterdam aankomen; 1: aankomsthoogte 1000 mbar, 2: aankomsthoogte 925 mbar, 3: aankomsthoogte 850 mbar en 4: aankomsthoogte 700 mbar. Tijd tussen twee punten is 6 uur.



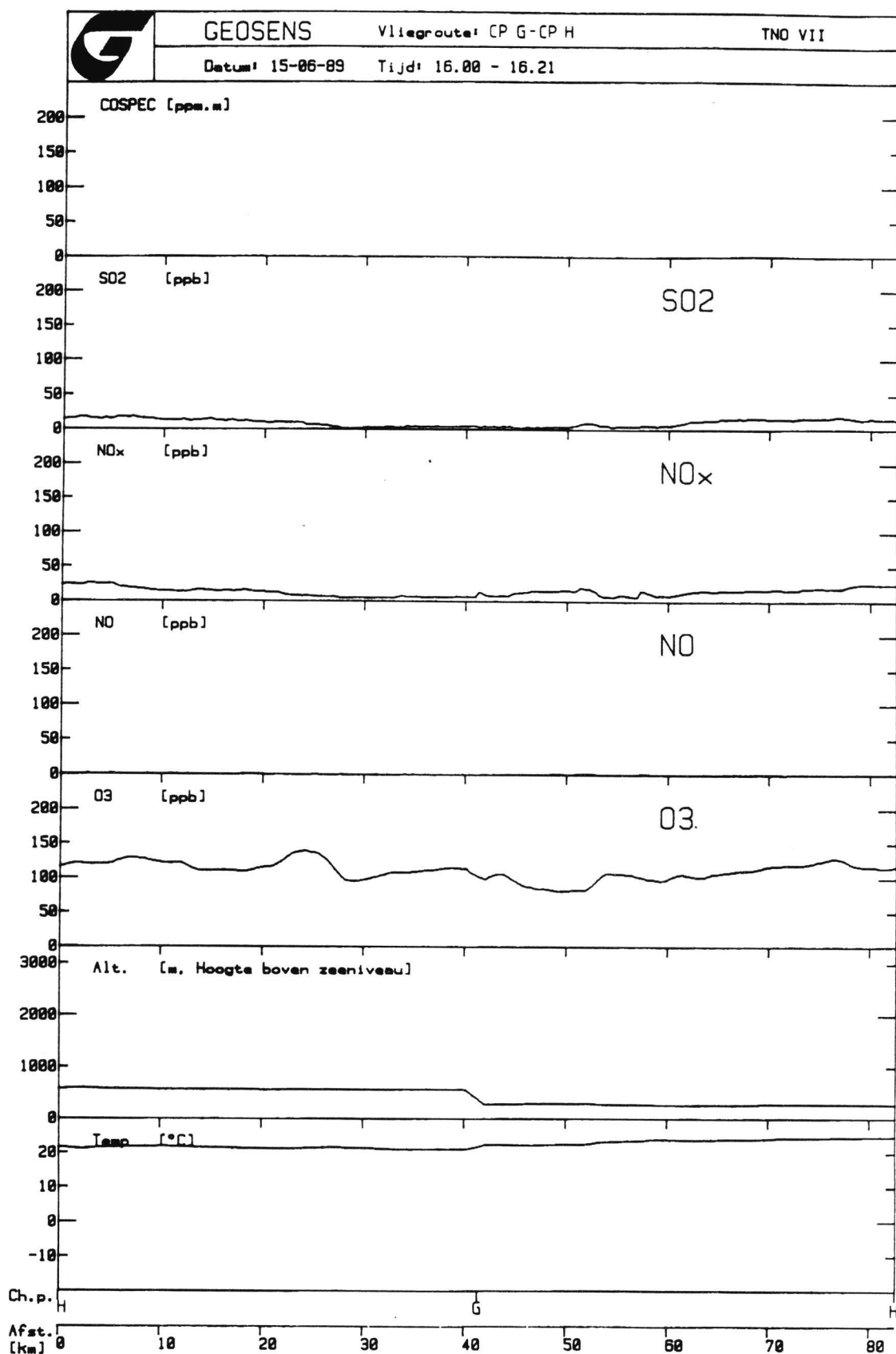
Figuur B.31 SO₂, NO_x, NO, O₃ concentraties (ppb), hoogte (m) en temperatuur (°C) op traject A-B van vlucht 15-06-1989



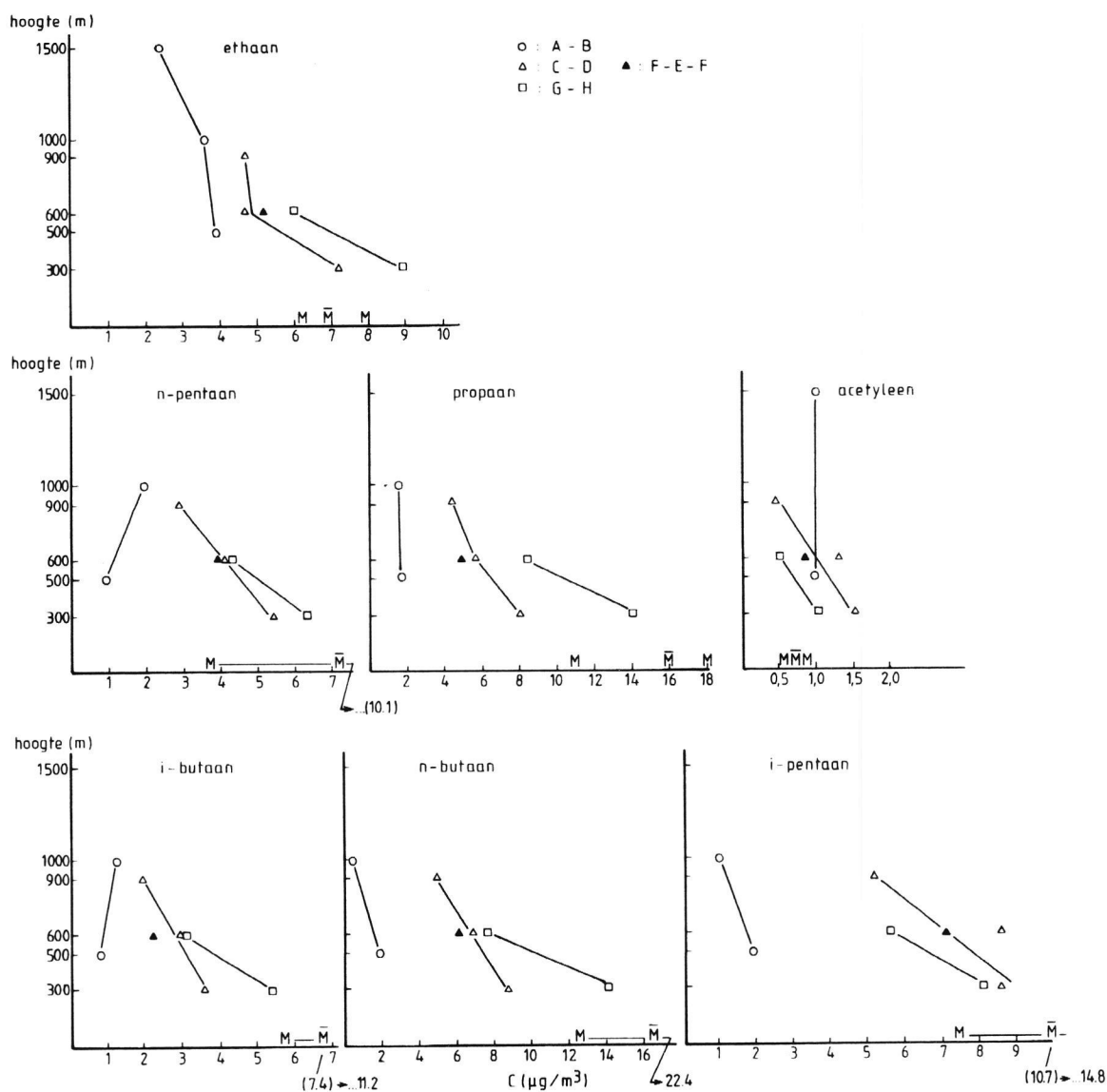
Figuur B.32 SO₂, NO_x, NO, O₃ concentraties (ppb), hoogte (m) en temperatuur (°C) op traject C-D van vlucht 15-06-1989.



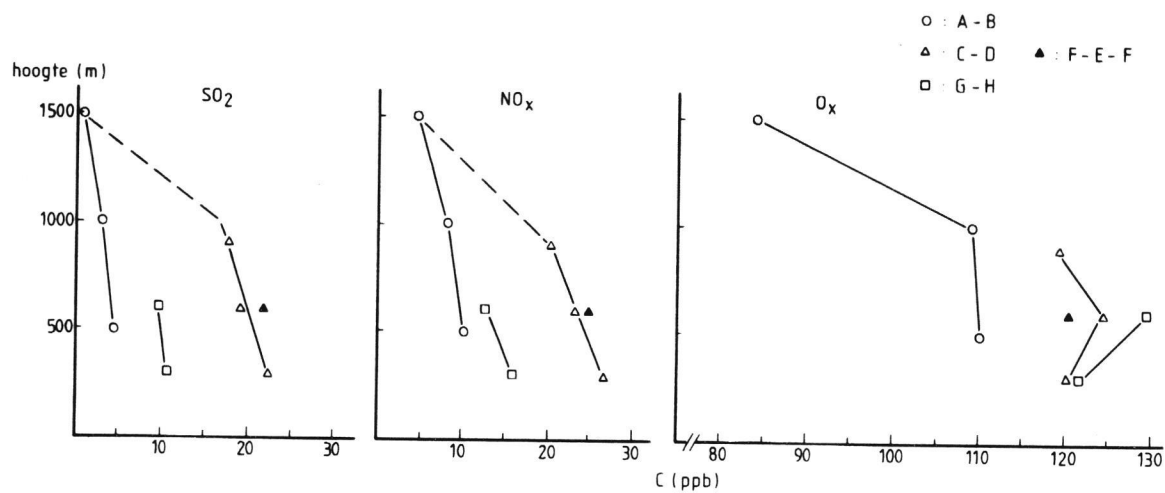
Figuur B.33 SO_2 , NO_x , NO , O_3 concentraties (ppb), hoogte (m) en temperatuur ($^{\circ}C$) op traject F-E-F van vlucht 15-06-1989.



Figuur B.34 SO₂, NO_x, NO, O₃ concentraties (ppb), hoogte (m) en temperatuur (°C) op traject G-H van vlucht 15-06-1989.



Figuur B.35 Gemeten concentraties ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) op vlucht 15-06-1989 van ethaan, propaan, acetyleen, n- en i-butaan en n- en i-pentaaan.
M : concentraties op meetstation Moerdijk.



Figuur B.36 Trajectgemiddelde concentraties (ppb) op vlucht 15-06-1989 van SO₂, NO_x en O₃.

Tabel B.6 Berekende emissies uit vliegtuigmetingen; overzicht van rekenwijze per vlucht.
Vlucht 15-06-1989.

Kolom (m) → Stof ↓	Traject: A-B ∫ c(z)dz (µg/m ²)			Traject: C-D ∫ c(z)dz (µg/m ²)				Berekende emissies ¹⁾ (ton/dag)	
	0-500	500-1000	1000-1500 ²⁾	0-300	300-600	600-1000	1000-1500 ²⁾	3)	4)
ethaan	1950	1880	1500	2160	1780	1880	1770 (2,4)	17,2	19,5
etheen	-	-	-	-	-	-	-	-	-
acetyleen	450	450	-	450	320	320	-	1,6	-
propaan	850	800	750 (1,5)	2400	1980	1840	1500 (2,0)	39,6	46,0
propeen	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-butaan	950	580	200 (0,4)	2610	2280	2120	1100 (0,4)	47,3	55,1
i-butaan	400	500	400 (0,8)	1080	960	880	750 (0,8)	17,5	20,5
n-pentaaan	450	700	750 (1,0)	1620	1410	1300	880 (1,0)	27,5	28,6
i-pentaaan	950	730	730 (1,0)	2700	2400	2300	1380 (1,0)	49,5	55,0
SO ₂	6010	4890	2220	17830	16220	18770	11170 (1,0)	362	440
NO _x (in NO ₂ equi.)	9800	8570	5660	15050	13860	15210	10490 (5,0)	222	264
windsnelheid (m/s)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5		

1) pluimbreedte :40 km

2) geëxtrapoleerde waarden op 1500 m (in µg/m³) staan tussen haakjes vermeld

3) gebaseerd op kolom tot 1000 m

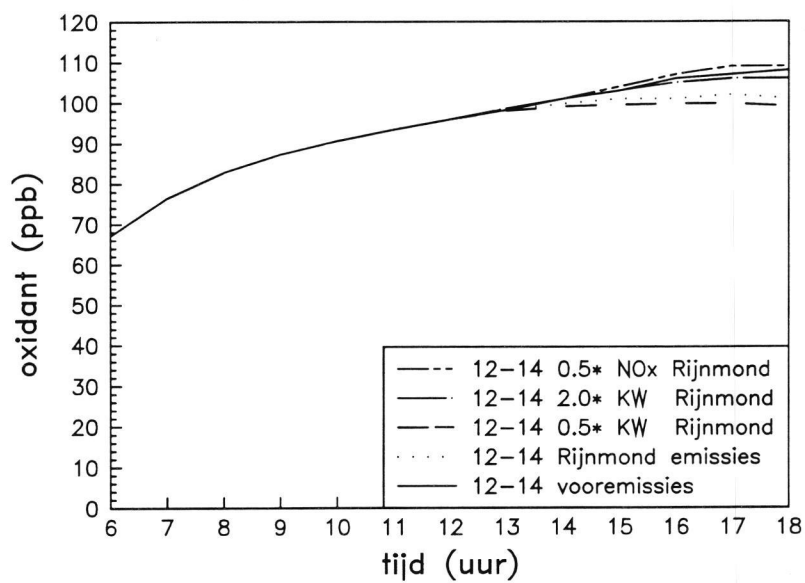
4) gebaseerd op kolom tot 1500 m

APPENDIX C

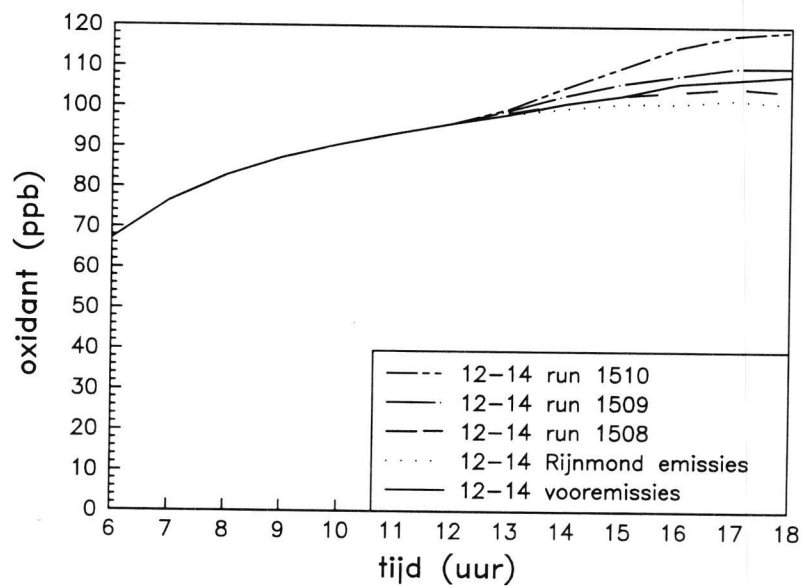
RESULTATEN VAN MODELBEREKENINGEN

INHOUD (APPENDIX C)

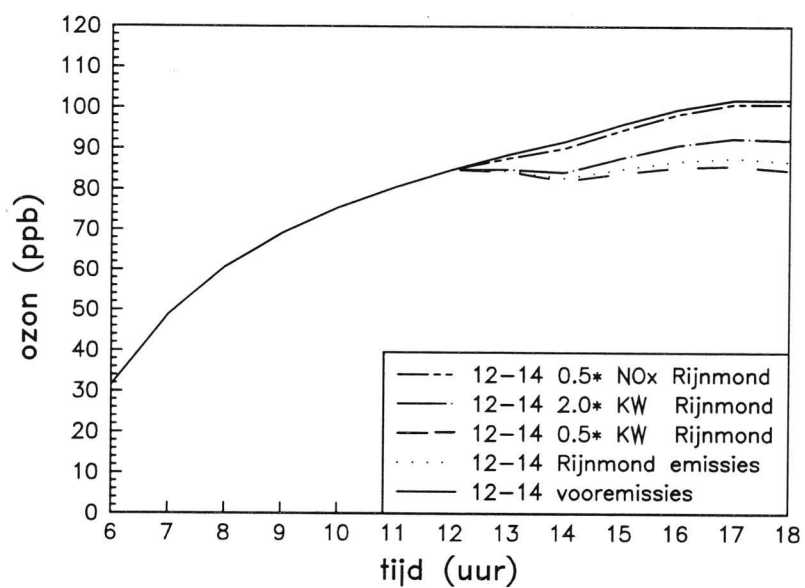
Figuur C.1	oxidantconcentratie,	run 1500, 1503, 1504, 1505, 1506
Figuur C.2	"	run 1500, 1503, 1508, 1509, 1510
Figuur C.3	ozonconcentratie	run 1500, 1503, 1504, 1505, 1506
Figuur C.4	"	run 1500, 1503, 1508, 1509, 1510
Figuur C.5	PAN-concentratie,	run 1500, 1503, 1504, 1505, 1506
Figuur C.6	"	run 1500, 1503, 1508, 1509, 1510
Figuur C.7	HCHO-concentratie,	run 1500, 1503, 1508, 1509, 1510
Figuur C.8	"	run 1500, 1503, 1508, 1509, 1510



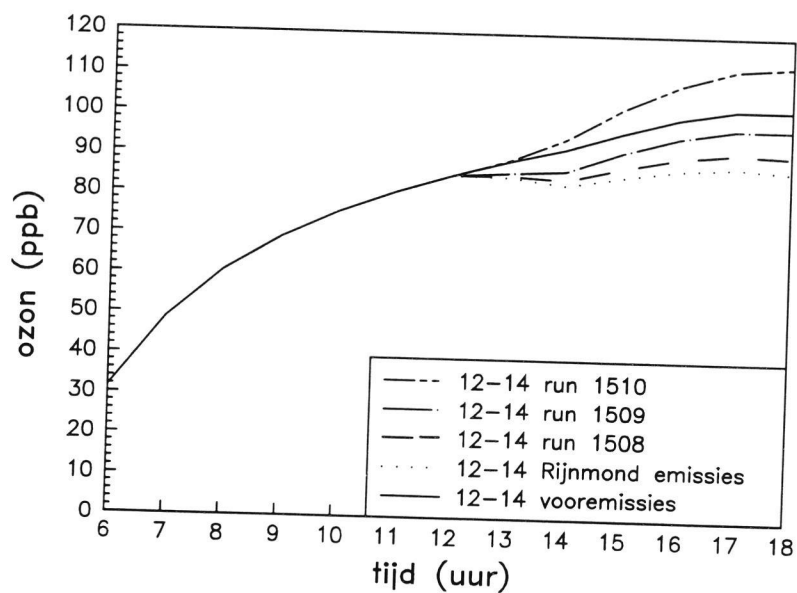
Figuur C.1 oxidantconcentratie, run 1500, 1503, 1504, 1505, 1506



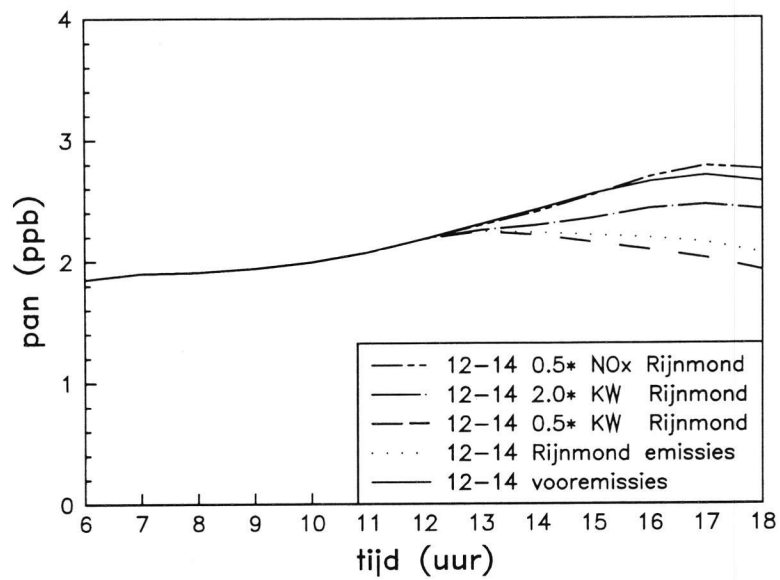
Figuur C.2 oxidantconcentratie, run 1500, 1503, 1508, 1509, 1510



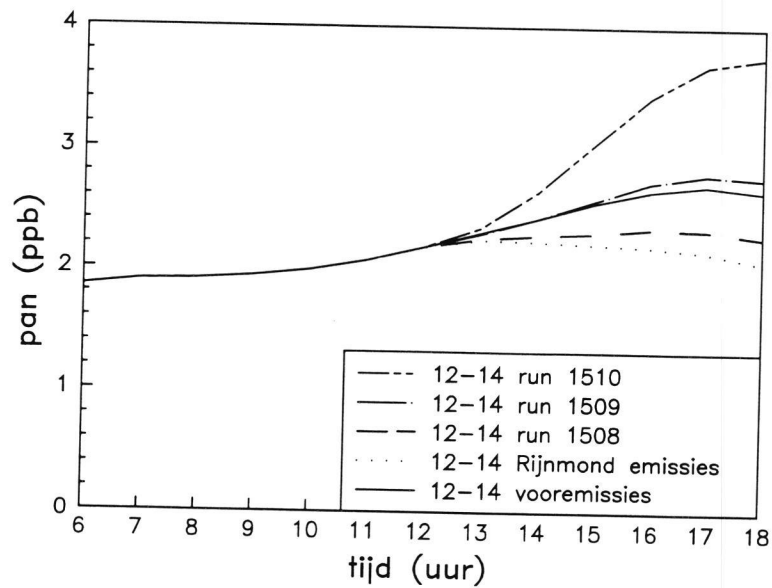
Figuur C.3 ozonconcentratie, run 1500, 1503, 1504, 1505, 1506



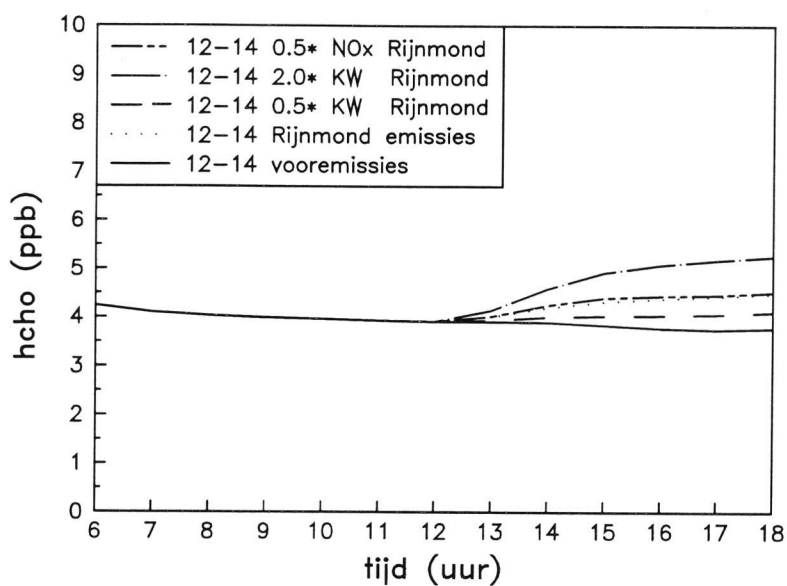
Figuur C.4 ozonconcentratie, run 1500, 1503, 1508, 1509, 1510



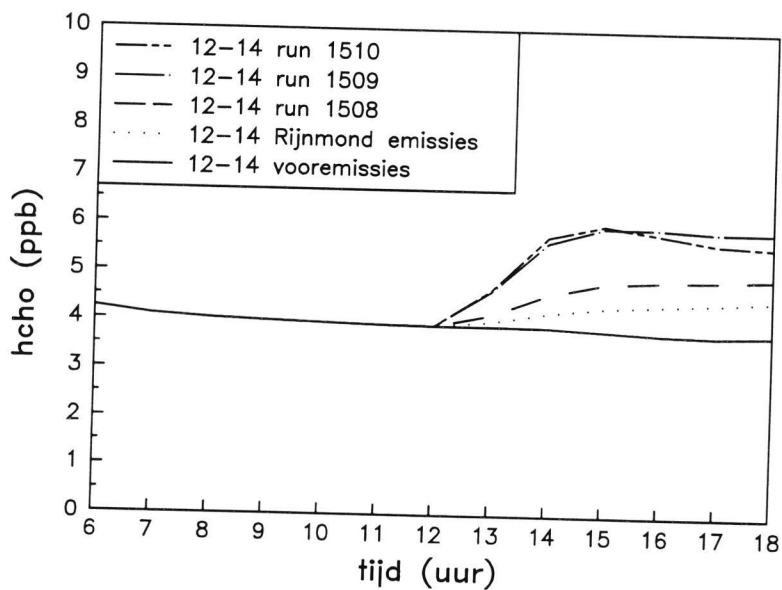
Figuur C.5 PAN-concentratie, run 1500, 1503, 1504, 1505, 1506



Figuur C.6 PAN-concentratie, run 1500, 1503, 1508, 1509, 1510



Figuur C.7 HCHO-concentratie, run 1500, 1503, 1508, 1509, 1510



Figuur C.8 HCHO-concentratie, run 1500, 1503, 1508, 1509, 1510

APPENDIX D

**VERSLAG DISCUSSIEBIJEENKOMST (16-11-1990)
NAAR AANLEIDING VAN HET CONCEPT-
RAPPORT (R 90/114) EN ONTVANGEN
REACTIES OP HET VERSLAG**

Verslag Discussiebijeenkomst n.a.v. concept-TNO-rapport "Emissies van Koolwaterstoffen, stikstofoxiden en zwaveldioxide in het Rijnmondgebied, berekend uit vliegtuigmetingen, en de gevolgen ervan op oxidantvorming" (rapport nr R 90/114)

16 november 1990

Aanwezig: DGM : M. Bovenkerk (DGM/L/Luchtkwaliteit)
K.R. Krijgsheld (DGM/L/Luchtkwaliteit)
W.P.G.M. Waque (DGM/L/Bedrijven)

RIVM : F.A.A.M. de Leeuw

MT/TNO : H.P. Baars (Emissieregistratie)
P.J.H. Builtjes
H.S.M.A. Diederer
M.G.M. Roemer

Prov. Zuid-Holland:

: H. Burgers (Bureau Luchtkwaliteit en
Veiligheid)
A. Roosken (DCMR)

GEOSENS : A.H. Blommers
M.O. van Königslöw

KOPIE DGM

Relatie gegevens emissieregistratie en emissieschattingen op basis van vliegtuigmetingen

Op basis van vliegtuigmetingen worden de emissies van koolwaterstoffen veel hoger ingeschat dan in de Emissieregistratie(ER). Er komen ook uit andere studies, waarin metingen met berekende concentraties (op basis van geregistreerde emissies) worden vergeleken, aanwijzingen van een systematische onderschatting in emissieregistratie-bestanden (observatie RIVM; Amerikaanse en Engelse studies).

Verschillende mogelijke verklaringen hebben de revue gepasseerd. Een aantal factoren zijn toch onvoldoende in staat om de gevonden verschillen te verklaren:

- temperatuurvariatie op de meetdagen
- seizoensinvloed
- o.m.-factoren
- calamiteiten
- inmenging van buiten het Rijnmondgebied geëmitteerde stoffen
- gebruikte meetmethode.

Een mogelijke verklaring zou kunnen liggen in het feit dat

- de Emissieregistratie (ER) niet is bedoeld om emissies te schatten voor een specifieke periode op een bepaalde dag. De vliegtuigmetingen zijn verricht op een specifiek tijdstip onder bepaalde temperatuursomstandigheden, terwijl de ER een lange termijn gemiddelde emissiehoeveelheid weergeeft;

- de ER is in zeker opzicht nog onvolledig omdat niet zijn opgenomen:
 - * kleine bedrijven
 - * onbedoelde emissies
 - * de "diffuse" emissies in het Collectieve ER-bestand (alle niet-industriële activiteiten) betreffen thans nog een oud bestand van 1981 (nieuwbouw in 1992 gereed).

CONCLUSIES:

- Op basis van vliegtuigmetingen valt geen harde uitspraak te doen over emissies in Rijnmond op jaarbasis.
- Hoewel de geregistreeerde emissies mogelijk juist zijn, zijn er meerdere indicaties dat de totale emissie wordt onderschat.
- Nader onderzoek is gewenst om de gevonden verschillen te verklaren. Daarbij kan gedacht worden aan

* een nadere analyse, bijvoorbeeld voor het Rijnmond-gebied, voor wat betreft

- o kleine bedrijven
- o incidentele emissies
- o overige bronnen, bv. ontluchten van tankers, illegale lozingen of onbekende bronnen
- o de vertaling van incidentele metingen naar jaargemiddelde emissies.

* een analyse van de buitenlandse ervaringen ten aanzien van de juistheid van geregistreeerde emissiegegevens.

KOPIE DGM

De ozonvorming ten gevolge van emissies in het Rijnmondgebied

De gemeten toename in ozon ten gevolge van emissies in Rijnmond blijkt in bepaalde gevallen hoger uit te vallen dan verwacht op basis van modelberekeningen.

Het RIVM (de Leeuw) vindt bij berekeningen van de ozonvorming in grote steden een overschatting van de gemeten ozon-concentraties. Dit wordt minder bij aanpassing van het reactiviteitsprofiel, maar er is nog steeds sprake van een overschatting. Er is een duidelijk weekendeffect geconstateerd: concentraties op zondag groter dan op een werkdag (komt ook uit modelberekeningen), waarschijnlijk door het ontbreken van de ochtendspits. Bij stilleggen van het verkeer in een stad gaan de ozon-pieken omlaag, maar gaat het gemiddelde omhoog.

Het is te verwachten dat de zeer reactieve koolwaterstoffen zullen bijdragen aan de lokale ozonvorming. TNO-berekeningen (Bultjes) laten zien dat ook grootschalig het reduceren van 50% van de koolwaterstofemissies, te beginnen bij de meer reactieve componenten, meer effect heeft dan 50% reductie van koolwaterstoffen gelijkelijk verdeeld over de verschillende reactiviteitsklassen (let wel, dit zijn puur theoretische scenario's). Dit kan verklaard worden uit het feit dat ook de emissies van reactieve koolwaterstoffen grootschalig plaats vinden, en dat eens gevormd ozon een lange levensduur heeft.

De analyse van de ozonvorming blijft een complexe zaak; het beeld is afhankelijk van de invalshoek van waaruit men kijkt, en deze wordt vooral bepaald door de gekozen tijd- en ruimte-schalen.

Onze kennis van de reactiviteit van in de lucht aanwezige/geëmitteerde koolwaterstoffen is nog onvoldoende. Zo is ook in de Rijnmondstudie het aandeel van reactieve koolwaterstoffen in de voorbelasting en in de emissies van Rijnmond onvoldoende bekend. De metingen geven een aanwijzing dat dit aandeel groter zou kunnen zijn dan ingeschat.

Voor toetsing van de ozonmodellen is ozon in wezen een slecht criterium. De modellen zijn "te stijf" om beperkte veranderingen in ozon goed weer te geven; ozon is een weinig gevoelige component. Een betere toetsstof zou formaldehyde kunnen zijn. De meting van formaldehyde vormt technisch gezien nog een probleem: de vliegtuigmetingen zijn mislukt; metingen "op de grond" zijn nu wel mogelijk, maar nog niet als continue-meting. De huidige modellen zijn overigens nog onvoldoende in staat de concentraties van formaldehyde te voorspellen.

CONCLUSIES:

- Zowel metingen als berekeningen geven aan dat de bijdrage van de emissies in Rijnmond minder dan 10% bijdragen aan de ozonpieken.
- Internationale emissiereductie met name van de meer reactieve koolwaterstoffen (theoretisch scenario) zou ook op grote schaal meer effectief zijn dan emissiereductie van koolwaterstoffen, die gelijkelijk verdeeld zijn over de verschillende reactiviteitsklassen.
- Formaldehyde zou een betere indicator zijn dan ozon om modellen te valideren. Dit vereist verdere ontwikkeling van meetmethoden en een grotere betrouwbaarheid van voorspellende modellen v.w.b. formaldehyde.

KOPIE DGM

Adreslijst

DGM

M. Bovenkerk (L/Luchtkwaliteit)
K.R. Krijgsheld (L/Luchtkwaliteit)
W.P.G.M. Waqué (L/Bedrijven)
S. Veenstra (L/Bedrijven)
C.W.A. Evers (HIMH/Emissieregistratie)

RIVM

R.M. van Aalst (LLO)
F.A.A.M. de Leeuw (LLO)
R. Thomas (LAE)

MT/TNO

H.P. Baars (Emissieregistratie)
P.J.H. Builtjes
H.S.M.A. Diederer
R. Guicherit
K.D. van den Hout
M.G.M. Roemer

Provincie Zuid-Holland

H. Burgers (hfd. Bureau LK en Veiligheid)
A. Roosken (DCMR, afd. Waarneming en Analyse)

GEOSENS

M. van Königsłow
A.H. Blommers

KOPIE DGM

Rotterdam Airportbaan 2, 3045 AN Rotterdam (Zestienhoven)
P.O. Box 12087, 3004 GB Rotterdam, Netherlands
Phone (010) 4378188, Telex 25138 geo nl, Fax (010) 4158271

geosens bv

Directie Lucht
Hoofdafdeling L, K en V
Afdeling Luchtkwaliteit
t.a.v. de heer Klaas Krijgsheld

uw kenmerk: L/LK/KK d.d. 28 juni 1991

betreft: verslag TNO-rapport discussie

Rotterdam, 91.07.11

Atmospheric Research
Remote Sensing

Zeer geachte heer Krijgsheld,

in reactie op uw verslag betreffende de bespreking van het TNO-rapport wil ik graag de volgende punten onder uw aandacht brengen:

- de hoofdzaak van de discussie was de onderlinge vergelijkbaarheid van twee methoden van emissiebepaling en de kwaliteit ten aanzien van het schatten van emissies op jaarbasis.
Er blijkt een systematische overschatting van vliegtuigmetingen t.o.v. de ER te zijn. Als mogelijke verklaringen worden slechts toevallige oorzaken aangegeven. De enige systematische fout kan liggen in de dagelijkse gang in de emissies, omdat er gedurende daglichtperiodes is gevlogen (overigens op diverse tijdstippen)
- er wordt geconcludeerd dat "op basis van vliegtuigmetingen geen harde uitspraak valt te doen over emissies in Rijnmond op jaarbasis".
Dit lijkt mij een te algemene veroordeling van vliegtuigmetingen. Veeleer is het nuttig om criteria aan te geven voor representatieve metingen (al dan niet met vliegtuigen). Dit laatste wordt ook als voorbeeld aangestipt in uw verslag. Bovendien liggen er harde uitspraken, die (nog) niet weerlegd zijn.
- in het gedeelte over de ozonvorming staat dat "de vliegtuigmetingen zijn mislukt". Het wordt niet duidelijk welke vliegtuigmetingen en wat er mislukt is (het gaat over meting van Formaldehyde). Geosens voert overigens metingen van Formaldehyde uit, ook voor het VROM (in wolken). Overigens moet voor de modellering van ozonvorming de waarde van Formaldehyde t.o.v. andere componenten niet overschat worden. H2O2 is minstens zo belangrijk en kan ook d.m.v. vliegtuigmetingen bepaald worden.

Hopende u van dienst te zijn met dit commentaar, zie ik het definitieve rapport met vertrouwen tegemoet.

Hoogachtend,

Ir. Michiel von Konigslow
Hoofd Atmosferisch Onderzoek

Dienst Centraal Milieubeheer Rijnmond

Gemeenschappelijke regeling DCMR
's-Gravelandseweg 565
3119 XT Schiedam
Telefoon (010) 427 36 99
Telefax 25515 DCMR NL
Telefax (010) 427 32 83



Het ministerie van VROM
directie Lucht
hoofdafdeling Luchtvaartkwaliteit
t.a.v. de heer K.R. Krijgsheld
Postbus 450
2260 MB LEIDSCHENDAM

Afdeling: Waarneming & Analyse Ons kenmerk: 27584/Rsk
Bureau: Uw kenmerk: L/LK/KK
Doorkiesnummer: (010) 4 273 215 Bijlagen:
Telefaxnummer: (010) 4 273 283 Schiedam, 18 JULI 1991

Onderwerp: TNO-rapport Emissies Rijnmond.

Naar aanleiding van uw verslag van de discussiebijeenkomst over het concept TNO-rapport R 90/114 deel ik u het volgende mede.

In deze bijeenkomst bleek dat het onderzoek van NO_x eveneens een overschatting van de ERL gegevens aangaf met een factor 3. Ik heb er op gewezen dat uit de metingen van de DCMR Milieudienst Rijnmond geen enkele indicatie naar voren komt dat de industriële emissies van NO_x de in de ERL opgenomen waarden overschrijden. Naar mijn mening had de gebruikte onderzoeksmethode de juiste emissie van NO_x binnen bepaalde marges moeten opleveren. Dat gebeurt evenwel niet. Het gaat me dan ook te ver om op grond van dit onderzoek te concluderen dat de actuele emissies van diverse koolwaterstoffen hoger liggen dan welke in de ERL zijn opgenomen.

Ik stel er prijs op dat deze kanttekening in het verslag wordt opgenomen.

De directeur, namens deze,
het hoofd van de afdeling
Waarneming en Analyse,


(ir. A.A.M. Roosken).

LIBWATV/1089/BRL

170791

C.c.: JvD, JvS; COL: Rsk

Bij uw antwoord datum en kenmerk van deze brief vermelden.

Het gebouw is bereikbaar met tramlijn 1 vanaf Rotterdam CS en ligt op 7 m.m. loopafstand van N.S. station Schiedam Rotterdam West.