

RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEUHYGIENE
BILTHOVEN

Rapport nr. 758474002

ONTWERP BASISDOCUMENT OZON

W. Slooff, R.M. van Aalst, E. Heijna-Merkus
en R. Thomas (eds.)

september 1987

Dit onderzoek werd uitgevoerd in opdracht en ten laste van het Directoraat-
Generaal voor de Milieuhygiëne, Directie Bodem Water Stoffen, Hoofdafdeling
Stoffen

Titel	Ontwerp-basisdocument ozon (leefmilieu)
Trefwoorden	basisdocument, ozon, luchtkwaliteit, waterkwaliteit, bodemkwaliteit, normen, meetmethoden, meetstrategieën, bronnen, emissies, produktie, verspreiding, omzetting, concentraties in het milieu, humane toxiciteit, ecotoxiciteit, bestrijdingstechnieken, bestrijdingskosten, risico-analyse
Samenvatting	Dit rapport bevat een systematisch overzicht en een kritische evaluatie van de belangrijkste gegevens over de prioritair stof ozon ten behoeve van het effectgericht milieubeleid
Datum publikatie	september 1987
 Opdrachtgevende organisatie	 Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Directie Bodem Water Stoffen (VROM/BWS)
Programmacoördinator	Ir. J.P. Cornet
Projektcoördinator	Dr. K.R. Krijgsheld
Begeleidingscommissie	Dr. K.R. Krijgsheld (vz.) Ir. M. Bovenkerk Ir. W.J. Bruring, Drs. W.F. Iestra, Drs. K. Meijer, Dr. J.A. van Zorge (allen VROM/DGMH)
 Uitvoerende organisatie	 Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne (RIVM) met medewerking van: Organisatie voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek (TNO); Instituut voor Milieuvraagstukken (IVM); Instituut voor Plantenziektenkundig Onderzoek (IPO); Rijksinstituut voor Natuurbeheer (RIN);
Programmaleider	Dr. W. Slooff (RIVM/BPB)
Deelprojectleiders	Dr. R.M. van Aalst, Dr. E. Heijna-Merkus, Dr. R. Thomas
Auteurs	Dr. W. Slooff, Dr. R.M. van Aalst, en Dr. E. Heijna-Merkus, Dr. R. Thomas (eds.), Dr. R.M. van Aalst, Ir. W. van Duijvenbooden, Dr. A.W. Fonds, A.J.C.M. Matthijsen, Dr. P.C.M. van Noort, Ir. P.J.A. Rombout, Dr. R. Thomas, Ir. H.J.W.J. van der Wiel (RIVM), Drs. K.F. van der Woerd (IVM), Drs. A.E.G. Tonneijck (IPO), Dr. A. de Wit (RIN), Dr. R. Guicherit, Drs. J.C.Th. Hollander (TNO)
Toetsingscommissie	Ir. Tj. Hofker, (vz.), Dr. Ir. T. Schneider (plv. vz.), Ir. W. Cramer, Ir. N.D. van Egmond, Dr. A.W. Fonds, Drs. C.A. v.d. Heijden, Dr. H.A.M. de Kruijf, Ir. F. Langeweg

INHOUD

<u>Samenvatting</u>	I-VI
<u>Inleiding</u>	1
1. <u>Stofeigenschappen en bestaande normen</u>	3
1.1. Stofeigenschappen	3
1.2. Bestaande normen en richtwaarden	4
2. <u>Productie, toepassingen, bronnen en emissies</u>	6
2.1. Productie en toepassingen	6
2.2. Fotochemische vorming	6
2.2.1. Vorming in de menglaag	8
2.2.2. Vorming in de troposfeer	9
2.3. Bronnen en emissies	12
2.3.1. Ozon	12
2.3.2. Vluchtige organische stoffen	12
2.3.3. Stikstofoxiden	15
2.3.4. Methaan en koolmonoxide	17
2.3.5. Koolmonoxide	18
2.3.6. Europa	18
2.4. Samenvatting en conclusies	19
3. <u>Verspreiding en omzetting</u>	21
3.1. Verspreiding	21
3.1.1. Verspreiding in de atmosfeer	21
3.1.2. Verspreiding in water en bodem	24
3.2. Omzetting en depositie	26
3.2.1. Omzetting in de atmosfeer	26
3.2.2. Natte en droge depositie	27
3.2.3. Levensduur in de atmosfeer	28
3.2.4. Gedrag in water en bodem	28
3.3. Samenvatting en conclusies	28
4. <u>Concentraties in het milieu en blootstellingsniveaus</u>	30
4.1. Meetmethoden	30
4.2. Concentraties in het milieu	30
4.2.1. Water en bodem	30
4.2.2. Binnenlucht en werkomgeving	31
4.2.3. Buitenlucht	32
4.2.4. Herkomst	41
4.3. Blootstellingsconcentraties	43
4.3.1. Bevolking	43
4.3.2. Cultuurgewassen en vee	45
4.3.3. Ecosystemen	45
4.3.4. Materialen	46
4.4. Samenvatting en conclusies	46
5. <u>Effecten</u>	48
5.1. Effecten op de mens	48
5.1.1. Opname en werkingsmechanisme	48
5.1.2. Effecten in dieren	50
5.1.3. Effecten in de mens	55
5.1.4. Expositie-respons relaties	59
5.2. Effecten op land- en tuinbouw, bosbouw en veeteelt	67
5.2.1. Land- en tuinbouw	67
5.2.2. Bosbouw	74

5.2.3. Veeteelt	74
5.2.4. Advieswaarden	74
5.3. Effecten op natuurlijke ecosystemen	76
5.3.1. Flora	76
5.3.2. Fauna	78
5.3.3. Advieswaarden	79
5.4. Effecten op materialen	80
5.4.1. Mechanisme en gevoelige materialen	80
5.4.2. Effecten en dosis-effect-relaties	81
5.4.3. Economische schade	84
5.5. Samenvatting en conclusies	86
6. <u>Emissiebeperking</u>	89
6.1 Reeds genomen maatregelen	89
6.1.1. Vluchtige organische stoffen	89
6.1.2. Stikstofoxiden	90
6.2. Autonome ontwikkelingen	91
6.2.1. Vluchtige organische stoffen	91
6.2.2. Stikstofoxiden	93
6.2.3. Internationaal beleid	94
6.3. Bestrijdingsmaatregelen en kosten daarvan	95
6.3.1. Vluchtige organische stoffen	95
6.3.2. Stikstofoxiden	98
6.4. Bedrijfseconomische gevolgen van emissieperkende maatregelen	101
6.4.1. Oliën- en vettenindustrie	102
6.4.2. Aardolieraffinaderijen	104
6.4.3. Chemische industrie	106
6.4.4. Metalen emballage-industrie	107
6.4.5. Tankstations	109
6.5. Samenvatting en conclusies	111
7. <u>Emissiescenario's en invloed van emissiereducties</u>	112
7.1. Emissiescenario's	112
7.1.1. Vluchtige organische stoffen	112
7.1.2. Stikstofoxiden	115
7.2. De invloed van emissies	118
7.2.1. Wereldschaal	119
7.2.2. Nationale en Europese schaal	120
7.2.3. Europese schaal	123
7.2.4. Locale en stedelijke schaal	125
7.3. Samenvatting en conclusie	127
8. <u>Evaluatie</u>	130
8.1. Risico's en risicogroepen	130
8.1.1. Risico's voor de mens	130
8.1.2. Land-, tuin- en bosbouw en veeteelt	131
8.1.3. Natuurlijke ecosystemen	133
8.1.4. Materialen	133
8.2. Emissies en advieswaarden	134
8.3. Meetstrategie	137
8.4. Conclusies en aanbevelingen	138
9. <u>Referenties</u>	139

SAMENVATTING

Onderhavig document omvat gegevens over ozon inzake de herkomst, de risico's op basis van afweging van blootstellingsconcentraties en schadelijke concentraties, de technische mogelijkheden en bedrijfseconomische betekenis van reductie van deze risico's. Deze informatie dient als wetenschappelijke basis voor het formuleren van het effectgericht normstellingsbeleid. Dit document beperkt zich tot de ozon-problematiek op het niveau van het leefmilieu.

Ozon (O_3) is een zeer reactief gas en wordt beschouwd als één van de krachtigste oxidatoren. Deze eigenschappen hebben tot gevolg dat ozon in bodem en water snel (weg) reageert en daar geen rol van betekenis speelt. Vanuit de lucht kan het zowel levend als dood materiaal aantasten.

Met betrekking tot het risico van kortdurende blootstelling voor de mens worden effecten op de ademhalingswegen het meest belangrijk geacht. Op basis van een verminderde longfunctie als criterium en uitgaande van het optreden van een ongewenst effect bij proefpersonen bij kortdurende blootstelling van $240 \mu g.m^{-3}$ en toepassing van een veiligheidsfactor 1,5, wordt een advieswaarde voorgesteld van $160 \mu g.m^{-3}$ als maximale 1 uur-gemiddelde. Met deze keuze van de middelingstijd is vergelijking met luchtkwaliteitsnormen en -advieswaarden in andere landen mogelijk: deze variëren als uurgemiddelde tussen 100 en $240 \mu g.m^{-3}$. Tevens werd het wenselijk geacht een advieswaarde met een langere (8 uur) middelingstijd te hanteren. Redenen hiervoor zijn: (a) dat de longfunctie-afname sterk afhankelijk is van de blootstellingstijd; (b) dat het risico van een langer durende blootstelling ernstiger kan blijken dan dat van kortdurende expositie; (c) dat er geen vaste verhouding lijkt te bestaan tussen middelingstijden met verschillende duur, en (d) dat met een dergelijke advieswaarde de kans op ongewenste herhaalde blootstelling verkleind wordt. Als maximale 8-uur

gemiddelde advieswaarde wordt $110 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ voorgesteld. Deze waarde is verkregen door toepassing van de veiligheidsfactor 1,5 op het niveau waarop effecten in epidemiologisch onderzoek waarneembaar zijn ($160 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) en komt overeen met het hanteren van een lager dan gemiddelde verhouding tussen gemeten maximale 8- en 1-uur gemiddelde waarden (0,7). Met betrekking tot de risico's van herhaalde en/of langdurende blootstelling aan ozon zijn er onvoldoende gegevens beschikbaar om een advieswaarde voor te stellen. De voorlopige dierexperimentele gegevens geven geen aanwijzing om ozon als een carcinogene stof te beschouwen. Ten aanzien van co-carcinogene eigenschappen zijn de gegevens niet eenduidig.

Genoemde advieswaarden worden in de buitenlucht van Nederland overschreden, evenals de niveaus waarbij ongewenste effecten zeker op zullen treden: in de periode 1980-1985 bedroegen de maximale 1-uur en 8-uur gemiddelden respectievelijk ca. 230-430 en 190-350 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Ofschoon in steden en nabij druk verkeer (door reactie met NO_x) en binnenshuis (door reactie met materialen) de ozonconcentraties vaak veel lager liggen, stelt het merendeel van de bevolking zich juist bloot aan de buitenlucht gedurende perioden van verhoogde ozonconcentraties (fotochemische vorming), nl. tijdens warme en zonnige zomerdagen. De hierdoor veroorzaakte schade aan de gezondheid is in kwantitatieve termen onbekend. Op basis van epidemiologisch onderzoek in de VS kan echter worden verwacht dat kinderen, astmatici, "responders" en mensen die een grote lichamelijke inspanning leveren tijdens perioden met verhoogde ozonniveaus een zodanige verslechtering van de longfunctie zullen ondervinden, dat deze als nadelig voor de gezondheid dienen te worden aangemerkt.

Voor de bescherming van cultuurgewassen werden advieswaarden opgesteld voor zowel kortdurende als langdurende blootstelling aan ozon, waarbij als criterium voor negatieve effecten respectievelijk bladbeschadiging en ver-

minderings van gewasproductie is gehanteerd. De advieswaarden voor 1-uur, 8-uur (dagdeel, 9-17 uur) en groeiseizoensgemiddelde (overdag, mei-september, 10-17 uur) bedragen resp. 150, 65 en $50 \mu\text{g.m}^{-3}$, iets onder ozonniveaus waarbij enige effecten op gevoelige gewassen te verwachten zijn (resp. 200, 70 en $60 \mu\text{g.m}^{-3}$). In Nederland bedroegen in de periode 1980-1985 deze maximale 1-uur en 8-uur waarden respectievelijk ca. 230-430 en 180-260 $\mu\text{g.m}^{-3}$, en het groeiseizoensgemiddelde 80-95 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Een dusdanige overschrijding van de advieswaarden, dat gesteld kan worden dat land- en tuinbouw thans schade ondervinden. Voor bosbouw en veeteelt zijn onvoldoende gegevens om een advieswaarde te onderbouwen; vooralsnog kunnen de waarden zoals afgeleid voor respectievelijk land- en tuinbouw en de mens gehanteerd worden. Ook voor de natuurlijke ecosystemen worden voorlopig de voor land- en tuinbouwgewassen geldende advieswaarden voorgesteld. Hantering van deze waarden leidt tot een redelijke bescherming van de natuurlijke flora voor korte termijn effecten. Voor chronische effecten en indirecte effecten bij de wilde fauna is te weinig bekend om een advieswaarde te onderbouwen.

Ten aanzien van materialen treedt bij gebruiksartikelen veelal geen schade op: voor veel produkten geldt dat de gebruiksduur relatief kort is tengevolge van slijtage in o.a. het gebruik, of dat door getroffen preventieve maatregelen de materialen voldoende resistent zijn om beschadiging te voorkomen. Een bijzondere groep vormen echter de kunstvoorwerpen. Ofschoon blootgesteld aan lagere binnenmilieu-concentraties bij een lage relatieve vochtigheid, is de blootstellingstijd dusdanig lang dat beschadiging op kan treden. Door het gebrek aan concentratie-effect relaties kan geen advieswaarde worden opgesteld; wel kan worden aangenomen dat er een niet nader te kwantificeren beschadiging bij bepaalde kunstvoorwerpen optreedt.

Bovenstaande houdt in dat in Nederland de hier voorgestelde advieswaarden

alsook de gestelde interim streef- en richtwaarde overschreden worden. De hierbij ontstane schade aan de volksgezondheid, ecosystemen en kunstvoorwerpen is vooralsnog niet te kwantificeren; de economische schade aan land- en tuinbouwgewassen alsook de preventieve kosten gemaakt voor het verhogen van de resistentie van materialen tegen aantasting worden doorgerekend naar de consumenten.

Teneinde de mogelijkheden tot verlaging van de ozon-concentraties vast te stellen, is inzicht in de ontstaanswijze van ozon van belang: primaire emissie vindt nauwelijks plaats. Ozon wordt op verschillende wijzen in de atmosfeer gevormd. In de lagere troposfeer (1-2 km hoogte, de menglaag) wordt ozon gevormd uit reactieve organische stoffen en stikstofoxiden onder invloed van zonlicht. Op ca. 12 km hoogte (vrije troposfeer) ontstaat ozon door oxidatie van koolmonoxide en methaan, terwijl op nog grotere hoogte (stratosfeer) ozon onder invloed van zonlicht wordt gevormd uit zuurstof. Ook de afbraak en verwijdering van ozon verloopt verschillend in de diverse lagen van de atmosfeer.

- . Belangrijke "precursors" voor de ozonniveaus in Nederland zijn de vluchtige organische stoffen (excl. methaan: VOS) en de stikstofoxiden (NO_x). De VOS-emissie in Nederland is voornamelijk antropogeen en is in de periode 1980-1985 met ca. 10% afgenomen. De NO_x -emissie in Nederland is eveneens hoofdzakelijk afkomstig van antropogene bronnen en is de laatste jaren constant gebleven.

De grootschalige achtergrondconcentratie van ozon wordt beïnvloed door processen op wereldschaal. Antropogene emissies dragen ca. 60% bij aan de huidige gemiddelde niveaus op deze breedte. De invloed van Europese emissies op de groeiseizoensgemiddelde concentraties is gering; zelfs aanzienlijke reducties van de Europese VOS-emissies zullen deze concentraties met

minder dan 10% doen afnemen. Reducties van Europese en Nederlandse emissies leidt in Nederland waarschijnlijk tot een toename van deze ozonconcentraties; dit blijkt zowel uit modelberekeningen als uit metingen. Piekwaarden van ozon ontstaan tijdens episoden van enkele dagen over gebieden ter grootte van West-Europa. In afwezigheid van Europese antropogene emissies zouden deze piekwaarden met ca. 65% kunnen worden gereduceerd. Nederlandse emissies dragen slechts ca. 10% bij aan de piekconcentraties in Nederland. Bestrijding van VOS-emissies leidt tot de grootste reductie van de piekwaarden.

In steden en industrie centra kunnen bij stagnerend weer binnen enkele uren verhoogde ozon-concentraties worden gevormd door kleine emissies van zeer reactieve organische verbindingen. Lokaal is de reactie van ozon met stikstofoxiden dominerend; meetgegevens suggereren dat de toename van ozon als gevolg van vermindering van NO-emissies (minder verkeer in weekeinden) belangrijker is dan de mogelijke afname door reductie van precursor-emissies, NO_x zowel als VOS.

Op basis van autonome ontwikkelingen in de emissies in Nederland en Europa wordt verwacht dat de maximale ozon-concentraties tijdens episodes in Nederland in 2000 met ca. 8% zullen zijn gedaald; bij zeer strenge bestrijding van VOS-emissies kan deze reductie ca. 15% bedragen. Om overschrijding van de voorgestelde advieswaarden van 150 en 160 $\mu\text{g.m}^{-3}$ te voorkomen zouden de Europese emissies volledig moeten worden vermeden. Zowel bij ongewijzigd beleid als bij vergaande emissiereducties in Nederland en Europa zullen de groeiseizoensgemiddelde ozonconcentraties in Nederland in 2000 gelijk blijven of licht toenemen. Overschrijding van de advieswaarde van 50 $\mu\text{g.m}^{-3}$ als groeiseizoensgemiddelde is tot in de verre toekomst niet te vermijden.

Emissie-scenario's, zoals thans voorhanden, geven aan dat de emissie van zowel VOS als NO_x in Nederland in de periode 1985-2000 met 30-40% kan

worden verminderd. Ofschoon de uitworp-verwachtingen thans nog een onderwerp van studie is kan worden geconcludeerd dat op basis van modelberekeningen deze reductie-percentages als onvoldoende aangemerkt kunnen worden om de advieswaarden te benaderen. De interim-grenswaarde van $240 \mu\text{g.m}^{-3}$ uurgemiddeld zou wel gehaald kunnen worden, maar overschrijdingen zullen blijven optreden in zomers met gunstige omstandigheden voor ozonvorming.

Door de overheersende invloed van de mondiale emissies wordt verwacht dat de lange termijn gemiddelde ozon-niveaus verder zullen toenemen. Mede gezien de mogelijk hierdoor te verwachten verstrekende gevolgen op wereldschaal met betrekking tot ondermeer de voedselvoorraad en ecosystemen, wordt aanbevolen (a) het inzicht in de precursor-niveaus en -emissies op internationaal niveau te verbeteren, (b) de risico's van lange termijn effecten op wereldschaal in internationaal samenwerkingsverband te kwantificeren en (c) middels internationaal overleg te streven naar minimaal een stand-still situatie op wereldschaal.

INLEIDING

Het milieubeleid op rijksniveau is in de eerste plaats gericht op het bereiken en het handhaven van een zodanige milieukwaliteit, dat de gezondheid en het welbevinden van mensen en de instandhouding van dieren, planten, goederen en vormen van gebruik in algemene zin gewaarborgd zijn (Indicatief Meerjaren Programma Milieubeheer 1986-1990). Bij gebrek aan toereikende kennis is het voorlopig echter niet mogelijk om de beoogde algemene milieukwaliteit volledig te omschrijven. Daarom is de aandacht geconcentreerd op factoren die waarschijnlijk grote risico's inhouden, waaronder milieugevaarlijke stoffen. Van de vele stoffen die van belang zijn vanwege emissie of gebruik is c.q. wordt een selectie gemaakt en een lijst van prioritaire stoffen opgesteld. In beginsel worden voor prioritaire stoffen zogenaamde basisdocumenten opgesteld.

Basisdocumenten omvatten stofs- of stofgroepsgewijs gegevens over de bronnen en het verspreidingspatroon (bodem, water, lucht, biota), de risico's op basis van afweging van feitelijke blootstellingsconcentraties en -routes enerzijds en normen cq. advieswaarden met betrekking tot concentraties voor mens, (onderdelen van) ecosystemen en materialen anderzijds, en de technische en economische mogelijkheden tot reductie van deze risico's. Deze informatie dient als de wetenschappelijke basis voor het formuleren van het effectgericht milieubeleid. Hieruit kunnen milieukwaliteitseisen en een globale taakstelling voor de emissiereducties per bronsoort resulteren.

Onderhavig document heeft ozon als onderwerp. Ozon staat op twee verschillende manieren in de belangstelling. Enerzijds is er zorg met betrekking tot effecten op het klimaat en de stralingsbalans (gevolgen van de hierdoor verhoogde UV-straling voor de mens), sterk actueel geworden door de waargenomen verdunning van de ozonlaag in de poolgebieden. Anderzijds is er zorg gezien de verhoogde ozon-concentraties op het leef-milieu-niveau en de daaruit voortvloeiende effecten. Dit document beperkt zich tot de ozon-

problematiek op het niveau van het leefmilieu. Het accent wordt daarbij gelegd op de bronnen en emissies van vluchtige organische stoffen (VOS) en stikstofoxiden (NO_x), op de blootstellingsniveaus en de daarin te onderscheiden patronen en de daaruit resulterende effecten, alsook op de effectiviteit van diverse varianten van emissiebeperkende maatregelen.

Het document werd opgesteld door het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne (RIVM), De Organisatie voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek (TNO), Het Instituut voor Plantenziektenkundig Onderzoek (IPO), Het Rijksinstituut voor Natuurbeheer (RIV), en het Instituut voor Milieuvraagstukken (IVM), onder leiding van het RIVM.

Voor diverse onderdelen, zoals bestrijdingstechnieken en de kosten daarvan, is waardevolle informatie verkregen van het bedrijfsleven. De gewaardeerde medewerking daarvan is verkregen via het Bureau Milieu en Ruimtelijke Ordening van de Raad van Nederlandse Werkgevers Verbonden VNO en NCW. Het document wordt integraal op inhoudelijke aspecten getoetst door een toetsingscommissie van het RIVM en aan belangengroeperingen en adviesraden voor commentaar voorgelegd. De begeleiding bij het samenstellen van het document wordt verzorgd door een begeleidingsgroep met medewerkers van het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, het Ministerie van Verkeer en Waterstaat (DBW/RIZA), en het Ministerie van Landbouw en Visserij.

1. STOFEIGENSCHAPPEN EN BESTAANDE NORMEN

1.1. STOFEIGENSCHAPPEN

1.1.1. VORMEN VAN VOORKOMEN

In het milieu komt ozon praktisch alleen in gasvormige toestand in de atmosfeer voor. In water en bodem is het voorkomen weinig van belang gezien de korte levensduur (zie 3.2.4. en 4.2.4.).

1.1.2. Registratienummers

RTECS: RS 8225000
CAS : 10028-15-6

1.1.3. Fysische eigenschappen

Ozon is een gas met een karakteristieke geur. De geurdrempel ligt bij mensen tamelijk laag, nl. vanaf $20 \mu\text{g.m}^{-3}$ (Kirk-Othmer, 1981). Het gas heeft absorptiebanden zowel in het infrarood, als in het zichtbaar en ultraviolet licht. De stratosferische ozonlaag absorbeert praktisch alle van de zon afkomstige ultraviolette straling met een golflengte tussen 220 en 290 nm. Deze absorptie is ook de primaire oorzaak van de relatief hoge temperaturen in de stratosfeer op 40 tot 60 km hoogte.

In tabel 1.1. is de oplosbaarheid van ozon in water bij verschillende temperaturen weergegeven.

Tabel 1.1. Oplosbaarheid van ozon in water

Temperatuur (°C)	Oplosbaarheid (g.l ⁻¹)
0	1,13
10	0,88
20	0,69
30	0,56

De Henryconstante is $81,3 \text{ mol.l}^{-1}.\text{atm}^{-1}$ bij 25°C (Larson et al., 1978). De moleculaire massa van ozon is $48,00 \text{ g.mol}^{-1}$ (Horváth et al., 1985; Larson et al., 1978).

Omrekeningsfactor: $1\text{ppb (v/v)} = 2,00 \text{ }\mu\text{g.m}^{-3}$ bij 293 K en 1 atm .

1.1.4. Chemische eigenschappen

Het O_3 -molecuul heeft een vlakke structuur en een elektronenconfiguratie die afgebeeld is in fig. 1.1.

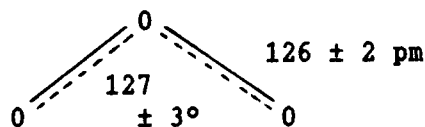


Fig. 1.1. Structuur van ozon

Ozon ontleeft gemakkelijk bij hogere temperaturen. Ook bij kamertemperatuur is een ozon-zuurstofmengsel niet erg stabiel; door plotselinge temperatuur- of drukverhoging kunnen ozon-zuurstofmengsels exploderen. Door de moleculaire structuur is ozon zeer reactief. In de meeste gevallen splitst daarbij een zuurstofatoom af, hetgeen ozon maakt tot één van de krachtigste oxidatoren. De standaardpotentiaal van het redox-systeem is $2,07 \text{ volt}$ ($\text{O}_3 + 2\text{H}^+ / \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$). Ozon reageert snel met onverzadigde organische verbindingen en stikstofoxiden.

1.2. BESTAANDE NORMEN EN RICHTWAARDEN

Uitsluitend voor lucht zijn normen en richtwaarden bekend, zowel voor de arbeidsplek (tabel 1.2.) als voor de buitenlucht (tabel 1.3.).

Tabel 1.2. Luchtkwaliteitsnorm op de werkplek (MAC-waarden; tijdgewogen gemiddelden (TGG) gedurende 8 uur) in mg.m⁻³

Land	MAC-waarden	Opmerkingen	Referentie
Nederland	0,2	-	Nationale MAC-lijst (1986)
West-Duitsland	0,2	sedert 1974	TNO (1977)
Oost-Duitsland	0,2	sedert 1973	TNO (1977)
Zweden	0,2	sedert 1975	TNO (1977)
Rusland	0,1	sedert 1969	TNO (1977)
Verenigde Staten	0,2 0,6	- gedurende 15 minuten	ACGIH (1985)

Tabel 1.3. Luchtkwaliteitsnormen voor buitenlucht (mg.m⁻³) (IDC, 1985)

Land	Concentratie	Opmerkingen
Nederland	0,240 0,120	Interim grenswaarde; uurgemiddelde, max. 5 dagen per jaar overschrijding toegestaan Interim streefwaarde; uurgemiddelde, max. 1 dag per jaar overschrijding toegestaan
Gezondheidsraad (advieswaarden)	0,200 0,120	maximum waarde uurgemiddelde
België	0,240	uurgemiddelde
Luxemburg	0,240	uurgemiddelde
Zwitserland	0,080	95 percentiel van halfuurgemiddelden over 1 maand
Italië	0,200	uurgemiddelde
Denemarken	0,240	uurgemiddelde
Noorwegen	0,100 0,200	max.uurgemiddelde; bescherming volksgezondheid max.uurgemiddelde; bescherming vegetatie
Zweden	0,120	uurgemiddelde; max. eenmaal per maand te overschrijden
Verenigde Staten	0,240	uurgemiddelde; max. 1 dag per jaar te overschrijden
Canada	0,160 0,05 0,03 0,100 0,03 0,3	uurgemiddelde grenswaarde daggemiddelde grenswaarde jaargemiddelde grenswaarde uurgemiddelde streefwaarde daggemiddelde streefwaarde maximum uurgemiddelde
Japan	0,12	uurgemiddelde; als KJ (totaal oxidantia)
WHO (advieswaarden)	0,150-0,200 0,100-0,120	1 uur gemiddelde 8 uur gemiddelde

2. PRODUKTIE, TOEPASSINGEN, BRONNEN EN EMISSIES

2.1. PRODUKTIE EN TOEPASSINGEN

In Nederland wordt voor commerciële doeleinden geen ozon gefabriceerd.

Ozon kan worden toegepast bij het zuiveren van water (drinkwater, zwemwater, proceswater) en van lucht (air-conditioning, proceslucht, lucht van rioolwaterzuiveringsinstallaties (rwzi)). Hiernaast kan het als reactant gebruikt worden in de chemische industrie en als sterilisatiemiddel in de farmaceutische industrie en de voedingsmiddelenindustrie (Kirk Othmer, 1981). Bij al deze toepassingen wordt ozon ter plekke gemaakt met behulp van ozonisatoren. In hoeverre in Nederland ozon voor deze doeleinden wordt toegepast is niet volledig bekend. Overigens ontwijkt er bij dergelijke toepassingen zeer weinig ozon naar de buitenlucht.

Bij ca. 10 zwembaden wordt naast chloor ozon gebruikt voor het zuiveren van het zwemwater (Janssen, 1986). Omdat het zwemcomfort hoger is dan bij baden die alleen met chloor worden behandeld is het te verwachten, dat de toepassing van ozon in de toekomst zal gaan toenemen (Havelaar, 1986). Ook bij de bereiding van drinkwater wordt incidenteel (6 installaties) ozon gebruikt voor het omzetten van organische stoffen (KIWA, 1987).

In Nederland wordt bij de zuivering van rioolwater en van proceslucht geen ozon toegepast (Dirkzwager, 1986). De methode is vrij duur; het is derhalve niet te verwachten, dat in de toekomst toepassing op grote schaal zal plaatsvinden.

2.2. FOTOCHEMISCHE VORMING

De fotochemische vorming en afbraak van ozon in de atmosfeer is afhankelijk van de hoogte. Men onderscheidt (op grond van het verloop van de temperatuur met de hoogte) een aantal lagen.

In de onderste laag, de zogenaamde menglaag, neemt als gevolg van

verwarming van het aardoppervlak de temperatuur af bij toenemende hoogte, en is de verticale menging goed. Een omklappen van het temperatuurprofiel (inversie) aan de top van deze laag remt uitwisseling met hogere lagen. De hoogte varieert van ca. 100-500 m 's nachts tot maximaal ca. 3000 m overdag. Verontreiniging afkomstig van het aardoppervlak blijft in eerste instantie in deze laag, of in elk geval in de grenslaag (de laag waarbinnen zich de dagelijkse variatie van de menglaag afspeelt). Ozon-concentraties in de grenslaag beïnvloeden direct de concentratie aan de grond, met name overdag. Deze grenslaag vormt het onderste gedeelte van de troposfeer, waarin de temperatuur opnieuw afneemt met toenemende hoogte. De hoogte van de troposfeer varieert op onze breedte tussen 8 en 18 km. Het gedeelte boven de grenslaag wordt aangeduid als de vrije troposfeer. De ozonniveaus in de troposfeer zijn vooral bepalend voor maand- tot jaargemiddelde ozon-concentraties.

Boven de troposfeer ligt de stratosfeer. In deze laag neemt de temperatuur toe met de hoogte als gevolg van absorptie van zonlicht door ozon. De ozon-concentratie vertoont hier een maximum; men spreekt van de zg. ozonlaag. Ozon ontstaat in de stratosfeer door inwerking van kortgolvig UV-licht op moleculaire zuurstof; het wordt ontleed door langgolviger licht, en door de invloed van diverse sporengassen (WMO, 1985). Zoals bekend is de ozonlaag van grote betekenis voor de UV-lichtintensiteit op grondniveau, en heeft ook invloed op het klimaat (WMO, 1985). Omdat in dit document de aandacht alleen is gericht op de ozon-concentratie op leefniveau en de invloed van stratosferisch ozon op deze concentratie klein is, blijft de chemie van het stratosferisch ozon hier verder buiten beschouwing. Om analoge redenen worden de hogere luchtlagen hier niet besproken.

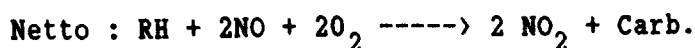
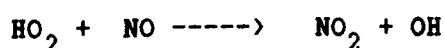
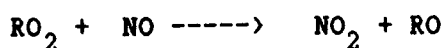
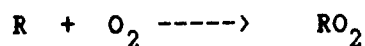
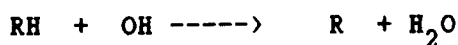
2.2.1. Vorming in de menglaag

In de troposfeer ontstaat ozon door de invloed van zonlicht op lucht die vluchtige organische stoffen (VOS) en stikstofoxiden bevat (Van den Hout et al., 1985; Logan et al., 1981). In de menglaag zijn deze stoffen voornamelijk afkomstig van anthropogene emissies. De reacties vinden plaats op een tijdschaal van enkele uren tot een week, afhankelijk van de reactiviteit van de organische verbindingen. Minder reactieve verbindingen zoals methaan en ethaan spelen bij ozonvorming in de menglaag geen rol van betekenis. Tabel 2.1. geeft ter indicatie een overzicht van de levensduur van organische verbindingen.

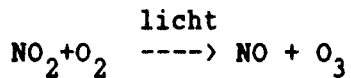
Tabel 2.1. Levensduur van enkele organische stoffen en stofgroepen (Besemer, 1983; Van Aalst, 1984)

Stof(groep)	Levensduur
Methaan	5-10 jaar
Koolmonoxide	1-2 maanden
Ethaan	1-2 maanden
Paraffinen (C ₃ -C ₆)	1-14 dagen
Etheen	1 dag
Overige olefinen	1-6 uur
Benzeen	7 dagen
Overige aromaten	9-30 uur
Alcoholen	1-10 dagen
Esters	1-5 dagen
Ketonen	1-3 dagen
Aldehyden	6-15 uur
Ethers	10-60 uur

Een sterk vereenvoudigd reactiemechanisme is:



Netto wordt in deze cyclus de organische verbinding RH door hydroxylradicalen (OH) geoxideerd tot een carbonylverbinding (carb.), waarbij stikstofmonoxide (NO) wordt omgezet in stikstofdioxide (NO₂). Dit stikstofdioxide fotolyseert onder vorming van O₃:



NO werkt als een soort katalysator, die in het proces wordt geregenereerd. Ook het OH-radicaal wordt in het proces geregenereerd. Is te weinig NO aanwezig, dan recombineren de gevormde peroxyradicalen (RO₂ en HO₂), waardoor geen vorming van NO₂ en O₃ optreedt, en evenmin regeneratie van OH; het proces stopt dan spoedig.

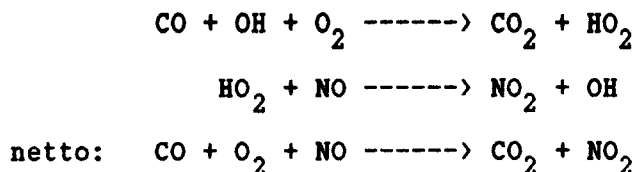
Ozon kan in de menglaag ook omgezet worden door reactie met diverse stoffen; het belangrijkste verwijderingsproces in de menglaag is echter droge depositie (zie 3.2.2.).

Uit metingen blijkt dat in Nederland op jaarbasis netto transport van ozon plaatsvindt van de menglaag naar de vrije troposfeer. De ozon-concentratie op 200 m hoogte gemeten te Cabauw is jaargemiddeld duidelijk hoger (met name in de zomer) dan de grootschalige achtergrondconcentratie (zie 4.2.4.). Waarschijnlijk is hier de produktie in de menglaag groter dan het verlies door droge depositie en afbraak (Van Aalst, persoonlijke mededeling).

2.2.2. Vorming in de troposfeer

In de vrije troposfeer ontstaat ozon vooral door oxidatie van koolmonoxide (CO) en methaan (CH₄) (Logan et al., 1981). Ook de lagere alifatische koolwaterstoffen zoals ethaan en propaan spelen daarbij een rol. Deze reacties vinden plaats op tijdschalen van maanden tot jaren. De vorming van ozon uit deze stoffen wordt zeer versneld door de antropogene emissies van de stikstofoxiden NO en NO₂. Methaan reageert zoals in 2.2.1. besproken.

Daarbij ontstaat formaldehyde, dat weer verder reageert tot CO. CO reageert volgens:



Het gevormde NO₂ kan weer fotolysen tot ozon.

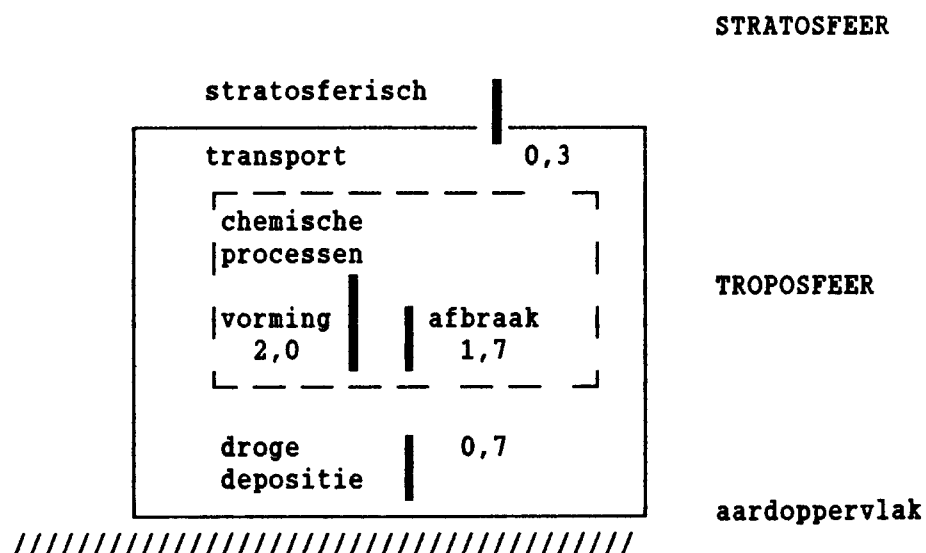
In NO-rijke lucht leidt oxidatie van methaan tot CO₂ per methaanmolecuul tot 3,7 ozonmolecuul. In NO-arme lucht zal geen omzetting van NO plaatsvinden. Reactie van de gevormde radicalen met ozon leidt onder die omstandigheden tot een ozonverlies van 1,7 ozonmolecuul per molecuul geoxideerd methaan. In dit verband spreekt men van NO-rijke lucht indien de NO-concentratie meer is dan ca. $2 \cdot 10^{-4}$ maal de ozonconcentratie, op grondniveau dus ca. 0,006-0,012 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (Crutzen, 1985). De huidige concentraties in de lagere troposfeer boven Europa en de VS zijn hoger dan dit niveau (Logan, 1983).

Behalve produktie vindt ook afbraak van ozon plaats. In de menglaag is de droge depositie het belangrijkste verwijderingsproces. In de vrije troposfeer wordt ozon door fotolyse en door reactie met radicalen afgebroken. De levensduur van ozon is daar ca. een maand.

Tabel 2.2. en figuur 2.1. tonen het geschatte budget van ozon in de troposfeer. Duidelijk blijkt hieruit het belang van troposferische (foto-)chemische processen voor de grootschalige ozonconcentraties. Als gevolg van de onzekerheid in de schatting van de diverse bron- en verliestermen is het budget niet geheel sluitend. Een gescheiden budget voor de menglaag en de vrije troposfeer kan door gebrek aan informatie over uitwisseling tussen beide lagen vooralsnog niet worden opgesteld.

Tabel 2.2. Geschat budget van troposferisch ozon (in 10^{12} kg per jaar) (Logan et al., 1981; Galbally en Roy, 1980; Gidel en Shapiro, 1980)

Budget	Noordelijk halfmond	Zuidelijk halfmond
Bronnen		
stratosferisch transport	0,3	0,2
troposferische vorming	2,0	1,9
Verliezen		
troposferische afbraak	1,7	1,2
droge depositie	0,7	0,5



Figuur 2.1. Geschat budget van troposferisch ozon (in 10^{12} kg per jaar) voor het Noordelijk halfmond (zie tabel 2.2.)

2.3. BRONNEN EN EMISSIES

In deze paragraaf wordt achtereenvolgens ingegaan op de bronnen en emissies van ozon, vluchtige organische stoffen (VOS) en de stikstofoxiden (NO_x). Onder VOS en NO_x worden respectievelijk verstaan alle vluchtige stoffen met uitzondering van methaan, en de stikstofoxiden NO en NO_2 . Ook zal kort worden ingegaan op de bronnen en emissies van methaan en koolmonoxide vanwege hun belang ten aanzien van de vorming van ozon in de vrije troposfeer.

2.3.1. Ozon

Emissie van ozon vindt in Nederland niet op grote schaal plaats. Tengevolge van elektrische ontladingen en hoge temperaturen kan ozon gevormd worden. Dit is soms gewenst (ozonisatoren t.b.v. waterzuivering; Kirk Othmer, 1981), meestal ongewenst (UV-lampen, fotocopieerapparatuur, lassen; Hage, 1987). Deze emissie is nauwelijks van belang voor de kwaliteit van de buitenlucht daar ozon voornamelijk in de binnenlucht wordt geëmitteerd en daar snel reageert.

2.3.2. Vluchtige organische stoffen

-Natuurlijke bronnen en emissies

Natuurlijke bronnen van VOS zijn in feite alle planten, dieren en mensen. De belangrijkste bijdrage aan de natuurlijke emissie wordt geleverd door bossen. In Nederland is de VOS-emissie door de 1360 km^2 loofbos en de 1960 km^2 naaldbos ca. 14 kton per jaar (Baars, 1987). De emissie is sterk afhankelijk van de temperatuur en de lichtintensiteit; bij hoge temperatuur overdag is de emissie aanzienlijk hoger dan bij lage temperaturen 's nachts. De onnauwkeurigheid van dit getal is groot; de emissie ligt tussen de 7 en 30 kton per jaar.

-Antropogene bronnen en emissies

De jaarlijkse VOS-emissies uit antropogene bronnen in Nederland bedraagt 420-460 kton (tabel 2.3.). De emissie is vrijwel volledig afkomstig uit lage bronnen.

Tabel 2.3. Emissie van vluchtige organische stoffen uit antropogene bronnen naar lucht in Nederland in 1985 (kton)

Sector	Emissie
Mobiele bronnen	175 - 195
Grote industrie	110 - 130
Huishoudens	55 - 85
Kleine bedrijven	40 - 45
Benzinestations	8 - 12
Verbrandingsemissies	10 - 15
Totaal	420 - 460

Het aantal antropogene VOS-bronnen is groot. De categorieën zoals vermeld in tabel 2.3. zullen achtereenvolgens worden besproken.

De emissie door mobiele bronnen bedroeg in 1985 175-195 kton (tabel 2.4.), afgeleid van gegevens van het CBS (1986a, 1987a). De CBS-gegevens over de emissie van alle VOS (in CBS-termen: koolwaterstoffen en aldehyden) zijn omgezet in emissiehoeveelheden van niet-methaan VOS met behulp van gegevens over de hoeveelheid methaan in uitlaatgassen (Veldt, 1985). De VOS-emissie is in de periode 1980-1985 gedaald van ca. 215 tot ca. 185 kton per jaar.

Door de grote industrie werd in 1985 110-130 kton VOS geëmitteerd (tabel 2.5.) (Thomas en Olsthoorn, 1987a). De omvang van deze emissie is tamelijk constant; in 1981 was de emissie 125-145 kton.

In tabel 2.6. is de emissie uit overige antropogene bronnen vermeld (Veldt, 1985). Ook van deze emissie is de omvang gedurende 1980-1985 constant

geweest.

Tabel 2.4. VOS-emissie door het verkeer in Nederland in 1985 (kton)

<u>Verbrandingsemissies</u>	
Personenauto's benzine	99
Personenauto's diesel	5
Personenauto's LPG	13
Bestelauto's	10
Vrachtauto's en trekkers	17
Autobussen	4
Speciale voertuigen	2
Tweewielers	11
Scheepvaart, railverkeer en burgerluchtvaart	4
Landbouwwerktuigen	2
<u>Verdampingsemissies</u>	
Totaal	19
Totaal	185

Tabel 2.5. VOS-emissie van industriële bronnen naar de lucht in Nederland in 1985 (kton)

Metaalindustrie	30 - 40
Chemische industrie	28
Op- en overslagbedrijven	19
Aardolieraffinaderijen	13
Papier- en grafische industrie	8 - 11
Rubber- en kunststofverwerkende industrie	5
Voedingsmiddelenindustrie	4
Overige industrie	4 - 6
Totaal	110 - 130

Tabel 2.6. VOS-emissie van overige antropogene bronnen in Nederland in 1985 (kton)

<u>Kleine bedrijven</u>	40 - 45	
Schildersbedrijven		27
Autospuiterijen		5
Bakkerijen		3
Chemische wasserijen		2,5
ML-behandelen auto's		2
Cleanen nieuwe auto's		2
<u>Huishoudens</u>	55 - 85	
Schoonmaken, cosmetica e.d.		25 - 55
Spuitbussen		15 - 25
Verven e.d.		10 - 15
<u>Benzinestations</u>	8 - 12	
Totaal	100 - 130	

2.3.3. Stikstofoxiden

-Natuurlijke bronnen en emissies

De belangrijkste natuurlijke bronnen van NO_x zijn bliksem en de bodem. De schattingen over de omvang van deze emissies lopen sterk uiteen. Op mondiale schaal gezien gaat het om emissies die wat orde van grootte betreft overeenkomen met de emissie ten gevolge van verbranding van fossiele brandstoffen en biomassa (WMO, 1985):

fossiele brandstoffen	20	Mton N per jaar
verbranding van biomassa	12	Mton N per jaar
bliksem	10	Mton N per jaar
bodem	12	Mton N per jaar

De natuurlijke NO_x -emissie in Nederland bedraagt ca. 15 kton per jaar (TNO; "Basisdocument NO_x ") Ca. 80% hiervan is afkomstig uit de bodem (microbiële vorming), de overige 20% is het gevolg van omzetting van ammoniak en bliksem.

-Antropogene bronnen en emissies

De emissie van NO_x uit antropogene bronnen in Nederland bedroeg in 1985 ca. 525 kton (tabel 2.7.). De omvang is sinds 1980 nauwelijks veranderd. In de tabellen 2.8. tot 2.10. is over de sectoren zoals onderscheiden in tabel 2.7. nadere informatie gegeven.

Tabel 2.7. NO_x -emissie van antropogene bronnen naar lucht in Nederland in 1985 (kton)

<u>Stationaire bronnen</u>	217	
Verbranding		191
Processen		26
<u>Mobiele bronnen</u>	309	
Wegverkeer		253
Landbouwwerktuigen		23
Binnenvaart		22
Zeevaart		10
Burgerluchtvaart		1
Totaal	526	

Tabel 2.8. NO_x-emissie van antropogene bronnen in Nederland naar de lucht in 1985 t.g.v. energie-opwekking in stationaire installaties (kton) (CBS)

Electriciteitsbedrijven	83
Huishoudens	23
Raffinaderijen	19
Gas- en oliewinning	6,8
Kunstmestindustrie	5,9
Basismetaalindustrie	5,8
Bouwmaterialenindustrie	5,2
Land- en tuinbouw	4,8
Voedings- en genotmiddelenindustrie	4
Papier- en textielindustrie	1,9
Steenkoolcokesindustrie	1,1
Bouwnijverheid	0,2
Overige chemische industrie	18
Overige ruimteverwarming	9,8
Overige metaalindustrie	1,5
Overige industrie	1,2
Totaal	191

Tabel 2.9. NO_x-emissies in Nederland t.g.v. processen (kton.jaar⁻¹) (Huldy, 1987)

Kunstmestindustrie	
- salpeterzuurproductie	14,7
- ammoniakproductie	1,1
Chemische industrie	6
Vuilverbranding	4
Basismetaalindustrie	0,1
Totaal	26

Tabel 2.10. NO_x-emissie in Nederland in 1985 t.g.v. het wegverkeer (kton) (CBS)

Personenauto's -benzine	129
Vrachtauto's en trekkers	73,9
Personenauto's -LPG	19,3
Bestelauto's	9,9
Personenauto's -diesel	9,8
Autobussen	8,4
Speciale voertuigen	3,2
Tweewielers	0,2
Totaal	253

2.3.4. Methaan en koolmonoxide

Voor de vorming en afbraak van ozon in de vrije troposfeer zijn o.a. methaan en koolmonoxide van belang. In de tabellen 2.11. tot 2.13. is vermeld hoe groot de jaarlijkse mondiale en Nederlandse emissies van deze stoffen zijn. De onzekerheden in de hoogte van deze getallen zijn tamelijk groot. Mondiaal gezien zijn de belangrijkste bronnen van methaan de natuur en (vooral in Nederland) dieren die hun voedsel herkauwen, zoals koeien en schapen. Een koe en een schaap emitteren per uur resp. 8,8 en 1 g methaan (Ministerie V&M, 1980). Bij de huidige populatie van zo'n 5,5 miljoen koeien en 0,8 miljoen schapen is de jaarlijkse emissie ruim 430 kton per jaar. De methaanemissie uit de overige bronnen is naar schatting ca. 50 kton per jaar (tabel 2.12.).

Tabel 2.11. Jaarlijkse mondiale emissie van methaan (WMO, 1985)

Rijstvelden	ca. 280
Wetlands	90 - 300
Herkauwers	100 - 200
Meren	1 - 25
Oceanen	1 - 17
Toendra's	0,3- 3
Antropogeen/fossiele brandstoffen	16 - 50
Totaal	585 - 825

Tabel 2.12. Methaan emissie in Nederland (kton per jaar)

Koeien	425
Schapen	7
Overige landbouwhuisdieren	12
Overige dieren	1
Mensen	1
Bodem	15
Vuilnisbelten	5
Branden	1
Verkeer	7
Energiegebruik	7
Industriële procesemissies	5
Totaal	485

2.3.5. Koolmonoxide

De emissie van koolmonoxide is vooral het gevolg van onvolledige verbranding van fossiele brandstoffen, zowel in mobiele als stationaire installaties. Hiernaast wordt CO geëmitteerd door de basismetaalindustrie. De omvang van de natuurlijke emissie is relatief gering (Ministerie V&M, 1980). In Nederland was de CO-emissie in 1980 ca. 1400 kton (Bakkum en Veldt, 1986); in 1985 vermoedelijk iets lager. Door mobiele bronnen werd hiervan ruim 70% geëmitteerd en door de basismetaalindustrie ca. 15%. Tabel 2.13. geeft de jaarlijkse mondiale CO-emissie.

Tabel 2.13. Mondiale emissie van koolmonoxide in Mton C per jaar (WMO, 1986)

Oxidatie van methaan	260
Oxidatie van natuurlijke VOS	250
Verbranding van fossiele brandstoffen	190
Ontbossing	160
Verbranding t.b.v. bouwland	110
Oxidatie van antropogene VOS	40
Verbranding van hout	20
Oceanen	20
Bosbranden	10
Totaal	1060

2.3.6. Europa

Door de OECD worden momenteel de emissies van NO_x en VOS geïnventariseerd; naar verwachting zullen de resultaten hiervan in 1987 beschikbaar komen. Hiernaast zijn ook in het kader van het PHOXA-project deze emissies geïnventariseerd. In tabel 2.14. zijn enkele (voorlopige) PHOXA-gegevens vermeld. Omdat voor een aantal landen het "PHOXA-oppervlak" niet het oppervlak van het gehele land is en niet precies bekend is om welk gedeelte het gaat, zijn de emissiehoeveelheden per km² niet bijzonder nauwkeurig.

Tabel 2.14. Emissie van VOS en NO_x in 1980 in enige West-Europese landen (afgeronde getallen) (Bakkum en Veldt, 1986)

Land	Emissie					
	(kton)		(kg.inwoner ⁻¹)		(ton.km ⁻²)	
	VOS	NO _x	VOS	NO _x	VOS	NO _x
Nederland	465	465	25	33	11	11
Groot Brittannië	1800	2600	31	47	7	11
België	300	500	31	51	8	14
Luxemburg	28	35	78	97	11	13
West Duitsland	2100	3100	31	54	8	12
Denemarken	160	250	30	49	2	3
Oostenrijk	190	130	39	27	2	2
Ierland	120	100	37	30	1	1
Frankrijk (deel)	900	1100	32	38	3	3
Noorwegen (deel)	130	56	77	33	2	1
Zweden (deel)	440	210	69	34	3	1

2.4. SAMENVATTING EN CONCLUSIES

De belangrijkste toepassing van ozon in Nederland betreft zuivering van zwemwater en drinkwater. Primaire emissie van ozon vindt echter nauwelijks plaats; van veel meer belang is de secundaire vorming van ozon in de atmosfeer. Deze vorming vindt op verschillende wijzen plaats. In de lage troposfeer (1-2 km hoogte, de menglaag) wordt ozon gevormd uit reactieve vluchtige organische stoffen (VOS) en stikstofoxiden onder invloed van zonlicht. In de vrije troposfeer (ca. 12 km hoogte) ontstaat ozon vooral door oxidatie van koolmonoxide en methaan, terwijl in de stratosfeer fotodissociatie van zuurstof gevolgd door recombinitie van de gevormde zuurstofatomen met zuurstofmoleculen de belangrijkste vormingsweg is. Ook de afbraak en verwijdering van ozon verloopt in de diverse lagen van de atmosfeer verschillend.

De antropogene VOS-emissie in Nederland bedroeg in 1985 ca. 440 (420-460) kton (vnl. wegverkeer en grote industrie); de natuurlijke emissie was ca. 14 (7-30) kton. In de periode 1980-1985 is de antropogene emissie met ca.

10% afgenomen (met name door reductie bij het wegverkeer).

De NO_x -emissie in Nederland bedroeg in 1985 ca. 540 kton en is qua omvang de laatste jaren niet wezenlijk veranderd. De emissie is voornamelijk afkomstig uit antropogene bronnen (ca. 525 kton, vnl. wegverkeer en verbranding) en slechts in beperkte mate uit natuurlijke bronnen (ca. 15 kton, vnl. microbiële vorming in de bodem).

3. VERSPREIDING EN OMZETTING

3.1. VERSPREIDING

3.1.1. Verspreiding in de atmosfeer

In 2.2. is uiteengezet hoe ozon wordt gevormd door reacties van organische stoffen (VOS) en NO_x . Omdat er geen directe bronnen van ozon naar de atmosfeer zijn, wordt de verspreiding van ozon sterk door deze reacties bepaald. Uit analyses van de gemeten concentraties van ozon in Nederland en in Europa (zie 4.2.2.) en uit modelstudies volgt dat er onderscheid kan worden gemaakt tussen tenminste vier belangrijke ruimte- en tijdschalen:

- Er is een grootschalige achtergrondconcentratie van ozon met een zekere seizoensvariatie en een langzame ontwikkeling over de jaren. Deze achtergrondconcentratie wordt beïnvloed door emissies op wereldschaal (zie 4.2.4.).
- Piekwaarden van ozon, zoals die voorkomen tijdens episoden van fotochemische luchtverontreiniging (die enkele dagen duren) (zie 4.2.2.) ontstaan door vorming van ozon uit VOS en NO_x en transport op nationale en Europese schaal.
- Op stedelijke schaal kan door lokale emissies van zeer reactieve organische verbindingen ozonvorming plaatsvinden op een tijdschaal van enkele uren.
- Zeer lokaal wordt het gedrag van ozon bepaald door de snelle reacties tussen ozon, NO en NO_2 , die op een tijdschaal van enkele minuten tot een uur verlopen.

De verspreiding van ozon op deze verschillende schalen wordt hieronder kort besproken. In hoofdstuk 7 wordt aangegeven wat de invloed is van emissie beperkende maatregelen op de ozonconcentraties.

Wereldschaal

Met betrekking tot de verspreiding op wereldschaal worden hier slechts enkele tijdschalen genoemd, die alleen als indicatie dienen (zie ook Levy et al., 1985; Vermetten, 1982). Verticale menging over de troposfeer vergt ongeveer een maand. Incidenteel kan ozon van stratosferische oorsprong binnen enkele dagen diep in de troposfeer doordringen. Horizontaal transport in de troposfeer is met name langs de breedtegraden in westelijke richting vrij snel; in enkele dagen kan bijvoorbeeld lucht uit de Verenigde Staten in Europa aankomen. Menging langs een breedtegraad vergt ca. 15-60 dagen, een periode vergelijkbaar met de levensduur van ozon in de troposfeer. Longitudinale verspreiding binnen een halfrond vergt 15-90 dagen, en de uitwisseling tussen de halfronden ca. 1 jaar. Zoals in 2.2.2. is vermeld vindt vorming van ozon in de troposfeer plaats op een tijdschaal van maanden tot jaren.

Nationale en Europese schaal

Typerend voor de fotochemische luchtverontreiniging is het optreden van zogenaamde episoden, perioden van enkele dagen waarin de concentraties van O_3 en andere produkten over grote delen van West-Europa zijn verhoogd. Dergelijke episoden treden vooral op in de zomer. Ze zijn meteorologisch gekarakteriseerd door een continentaal hogedrukgebied, zwakke wind en verhoogde temperaturen (Guicherit en Van Dop, 1977). Onder die omstandigheden kan overdag gevormde secundaire luchtverontreiniging 's nachts boven de menglaag over grote afstanden worden getransporteerd, en 's ochtends door fumigatie elders weer op grondniveau terechtkomen (Van Aalst et al., 1984). Mogelijk is dat de oorzaak van de grote ruimtelijke verspreiding tijdens deze episoden. De lucht die in Nederland hoge ozonconcentraties bevat, kan afkomstig zijn uit allerlei richtingen, en kan in 24 uur afstanden tot ca. 600 km hebben afgelegd (Diederen et al., 1981; Van den Hout, 1984). Uitein-

delijk verdwijnen de verhoogde niveau's weer, doordat de omstandigheden minder gunstig worden voor fotochemische produktie en verwijderingsprocessen de overhand krijgen.

Stedelijke schaal (grotendeels ontleend aan Van den Hout et al., 1985)

Plaatselijk kunnen door locale bronnen verhoogde concentraties van organische stoffen (VOS) en NO_x ontstaan, waardoor plaatselijke verhogingen van de ozonconcentratie kunnen optreden.

In het Rijnmondgebied treden ten opzichte van de omgeving incidenteel verhoogde niveau's van oxidant ($\text{NO}_x + \text{O}_3$) op (Besemer en Van den Hout, 1984). Deze verhogingen worden vooral geïnduceerd door emissies van zeer reactieve organische verbindingen, en treden vooral op in de zomer bij omstandigheden die gunstig zijn voor de ozonvorming, zoals zwakke wind en weinig bewolking. Voor ozon geldt dat de concentraties dan zowel hoger als lager dan die in de omgeving kunnen zijn, als gevolg van de verhoogde NO-emissies in de Rijnmond.

Besemer en Van den Hout (1985) geven ook een overzicht van metingen van plaatselijke ozonverhogingen in pluimen van steden of industriegebieden in het buitenland. Benedenwinds van grote brongebieden werden verhogingen tot enkele honderden $\mu\text{g.m}^{-3}$ geconstateerd, met vormingstijden van soms minder dan een uur. Rond 1980 werd een vijftal vliegtuigmetingen uitgevoerd, gericht op de oxidantvorming benedenwinds van steden en industriegebieden in Nederland (van Duuren et al., 1981). De meetresultaten lieten zien dat benedenwinds op enige afstand van het Rijnmondgebied (figuur 3.1.) en het Ruhrgebied verhoogde ozonniveau's kunnen ontstaan. Een vlucht benedenwinds van Eindhoven gaf geen significante verandering van het ozonniveau te zien. Modelberekeningen geven aan dat bij omstandigheden die gunstig zijn voor het ontstaan van fotochemische luchtverontreiniging benedenwinds van het Rijnmondgebied verhogingen van de ozonconcentratie met ca. $40 \mu\text{g.m}^{-3}$ kunnen

optreden, of ca. 20-30% van de dan in Nederland optredende concentraties. Benedenwinds van een stad als Eindhoven is de verhoging slechts ca. $2 \mu\text{g.m}^{-3}$ (Diederen et al., 1981).

Lokale schaal

De verspreiding van ozon op lokale schaal wordt vrijwel alleen beïnvloed door de reacties tussen NO, O_3 en NO_2 (zie 3.2.1.). In het licht, in goed gemengde lucht, leiden deze reacties tot de bekende fotostationaire relatie tussen de concentraties van O_3 , NO en NO_2 :

$$\frac{[\text{NO}] [\text{O}_3]}{[\text{NO}_2]} = K$$

Hierin is K afhankelijk van de lichtintensiteit. Volgens Van Egmond et al. (1982) geldt voor uurgemiddelde waarden $K \text{ (ppbv)} = 8 \cdot 10^{-6} Q$, waarin Q de uursom van de globale straling in J.m^{-2} is.

Bij bovengenoemde reacties blijft de concentratie van oxidant, de som van de concentraties van O_3 en NO_2 (uitgedrukt in ppbv), constant. De ozonconcentratie kan derhalve expliciet uit de concentratie van oxidant en NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) worden berekend.

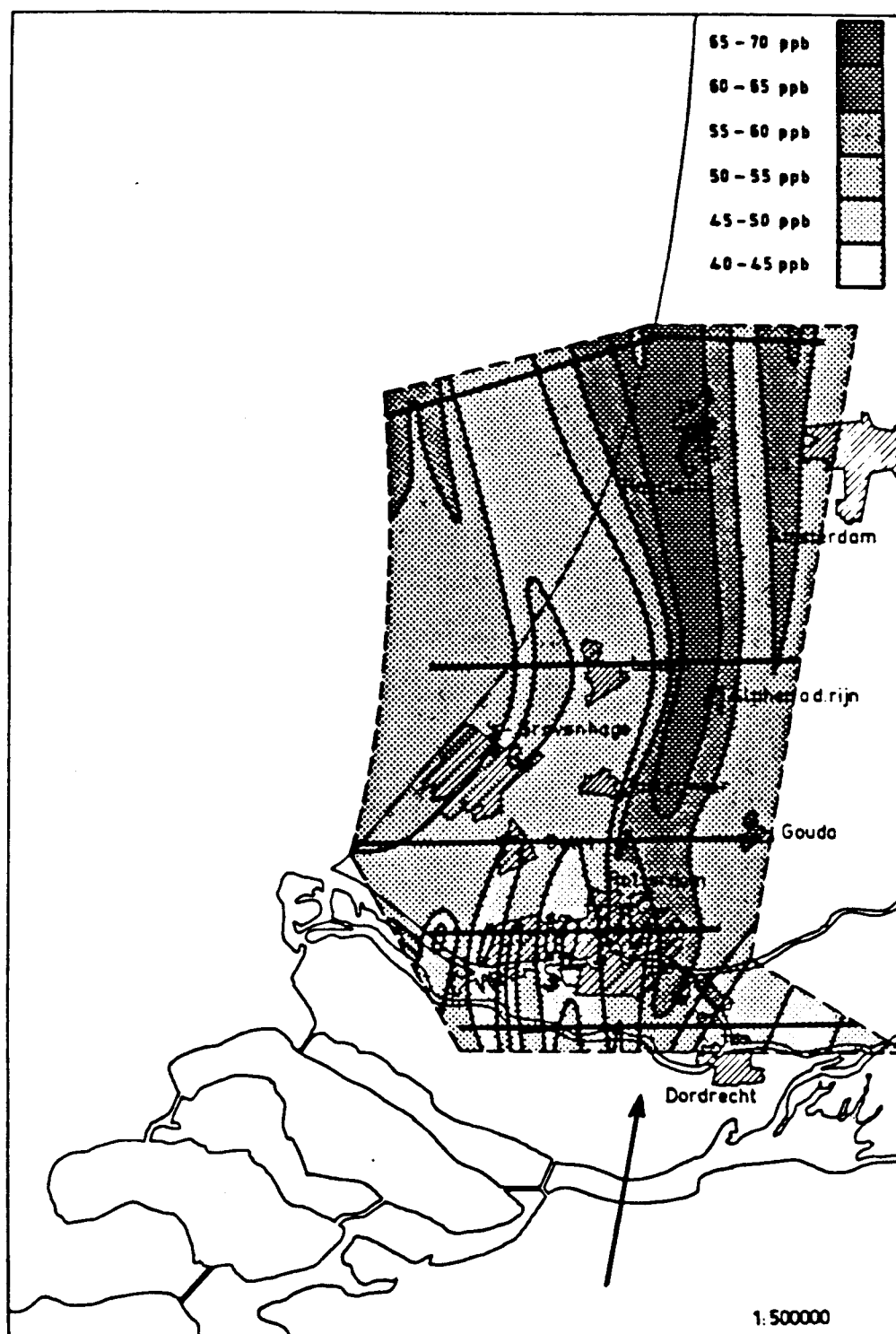
Deze relaties geven een goed beeld van de ozonconcentratie in Nederland, m.u.v. plaatsen dichtbij NO_x -bronnen. In stadscentra geeft het model een onderschatting van de (verlaagde!) ozonconcentraties als gevolg van:

- onvolledige menging van NO-emissies met de ozon-achtergrondconcentratie
- verhoging van de oxidantconcentraties door verkeersemissies van NO_2

Deze problematiek (zie Van Egmond et al., 1982; Eerens et al., 1987) is overigens vooral van belang voor de luchtverontreinigingsniveaus van NO_2 .

3.1.2. Verspreiding in water en bodem

Gezien de korte levensduur van ozon in water en bodem (zie 3.2.4.) is de verspreiding van ozon in water en bodem niet van belang.

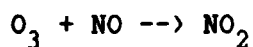


Figuur 3.1. Gemeten ozonpluim benedenwinds van het Rijnmondgebied
 (Van Duuren et al., 1981)
 Conversiefactor: 1 ppb = $2 \mu\text{g.m}^{-3}$

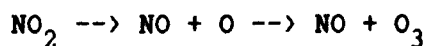
3.2. OMZETTING EN DEPOSITIE

3.2.1. Omzetting in de atmosfeer

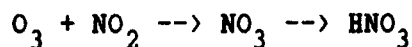
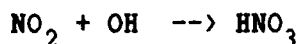
Ozon reageert snel met stikstofmonoxide (Atkinson en Lloyd, 1984):



Bij de in Nederland heersende NO-niveau's verloopt deze reactie in een tijd van de orde van minuten. 's Nachts kan in de buurt van sterke bronnen van NO de levensduur van ozon zeer kort zijn. In het licht is de reactie echter omkeerbaar:



Ook deze reactie is snel en er treedt een evenwicht in tussen NO, NO₂ en O₃, waarvan de ligging afhangt van de lichtintensiteit en de concentratie van NO_x (NO + NO₂) (Van Egmond et al., 1982). Een deel van het ozon wordt hierdoor al of niet definitief omgezet. Definitief is de omzetting bij reactie van het gevormde NO₂ tot nitraat (Van Aalst en Diederer, 1985):



Door de reactie van NO₂ met hydroxylradicalen (OH*) verdwijnt bij de in Nederland heersende concentraties naar schatting jaargemiddeld ca. 0,4 ppbv O₃ per uur, of ca. 1% per uur van het heersende ozonniveau. Via de reactie van ozon met stikstofdioxide kan (met name 's nachts) salpeterzuur worden gevormd: de verwijdering van ozon door deze reactie is mogelijk vergelijkbaar snel, dus ca. 1% per uur.

Ozon reageert ook met onverzadigde verbindingen zoals olefinische koolwaterstoffen van menselijke herkomst (Atkinson en Lloyd, 1984) en met isopreen en terpenen die door planten worden uitgescheiden (Lloyd et al., 1983). Hierbij wordt echter opnieuw ozon gevormd. Netto-omzetting van ozon door olefinen treedt bij de in Nederland heersende concentraties waarschijnlijk niet op.

3.2.2. Natte en droge depositie

Door de zeer geringe oplosbaarheid van ozon in water (zie tabel 1.1.) is natte depositie geen belangrijk proces voor ozon. Reacties met sulfiet in wolken en in regenwater leiden tot een verlies van naar schatting $< 0,35\%$ per uur (Van Aalst, 1987; Arends en Stanina, 1987).

Droge depositie is voor ozon een effectiever verwijderingsproces. Een voor Nederland representatieve waarde voor de depositiesnelheid is waarschijnlijk ca. $0,4 \text{ cm.s}^{-1}$. Bij een gemiddelde menglaaghoogte van 800 m betekent dit een verlies van ca. 2% per uur. Tabel 3.1. geeft waarden van de depositiesnelheid voor diverse oppervlakken; boven water en sneeuw is deze relatief laag en boven vegetatie hoog. Boven de vegetatie is de depositiesnelheid overdag groter dan 's nachts, en in de zomer groter dan in de winter. Uit metingen in Nederland volgt voor weidelandschap een jaargemiddelde depositiesnelheid voor oxidant ($\text{O}_3 + \text{NO}_2$) van $0,5 \text{ cm.s}^{-1}$ (Van Aalst, (1987); voor ozon is dat vermoedelijk hoger. Boven vergraste heide in natuurgebieden werd voor ozon overdag $0,14\text{--}0,42 \text{ cm.s}^{-1}$ gevonden (Duyzer et al., 1986; Duyzer en Bosveldt, 1986). Over depositie op materialen is weinig bekend; Heidema en Verhagen (1983) vonden voor baksteen $0,16 \text{ cm.s}^{-1}$.

Tabel 3.1. Waarden voor de droge depositiesnelheid (cm.s^{-1}) voor ozon (Garland, 1983)

Oppervlak	Tijdsperiode	Depositiesnelheid
Kort gras	zomerdag	0,6
	zomernacht	0,3
Grasland		0,1 - 1
Gewas (mais, sojaboon)	dag	0,4 - 1,3
	nacht	0,1 - 0,3
Bos	dag	0,2 - 1
	nacht	0,05 - 0,1
Grond	zomer	0,25 - 0,6
	nat	0,1
Sneeuw		0,06
Zee		0,01 - 0,05

3.2.3. Levensduur in de atmosfeer

Uit bovengemelde tijdschalen van omzetting en natte en droge depositie volgt een levensduur van ozon onder Nederlandse omstandigheden van ca. 25 uur, corresponderend met een transportafstand van honderden kilometers. Bij transport over zee of door weinig met stikstofoxiden vervuilde lucht kan dit echter veel langer zijn, tot ca. een week. In de vrije troposfeer, waar depositie geen rol speelt en de genoemde chemische processen door de lagere concentraties trager verlopen, is de levensduur ca. een maand (zie 2.2.).

3.2.4. Gedrag in water en bodem

Ozon in zeewater reageert snel met het zich daarin bevindende jodide (halfwaardetijd 0,35 s) tot jodium en het ozonide-ion. Deze reactie wordt verondersteld de belangrijkste omzettingsroute in zeewater te zijn (Thompson et al., 1983). Het ozonide-ion wordt in water snel omgezet in zuurstof en OH^* (Staehelin, 1983). In zoet water reageert ozon vermoedelijk hoofdzakelijk met organische verbindingen. De verdwijnsnelheidsconstante voor ozon in het water van de Greifensee (Zwitserland) met een DOC-gehalte van 4 mg.l^{-1} is $0,01 \text{ s}^{-1}$ (halfwaardetijd 1,2 min) (Staehelin et al., 1983). Het gevormde reactieproduct is naar alle waarschijnlijkheid HO^* (Thompson et al., 1983; Staehelin et al., 1983).

Over het gedrag van ozon in bodem en grondwater werden geen gegevens in de literatuur gevonden. Ozonafbraak zal in deze media waarschijnlijk zeer snel zijn.

3.3. SAMENVATTING EN CONCLUSIES

Voor ozon is de atmosfeer het belangrijkste milieucompartiment. Omdat de stof nauwelijks bronnen op het aardoppervlak heeft spelen chemische proces-

sen een belangrijke rol bij de verspreiding. De grootschalige achtergrondconcentratie van ozon wordt beïnvloed door processen op wereldschaal. Piekwaarden van ozon ontstaan tijdens perioden van enkele dagen over gebieden ter grootte van West-Europa. In en benedenwinds van steden en industriecentra kunnen 's zomers bij zwakke wind binnen enkele uren verhoogde concentraties van ozon worden gevormd door emissies van zeer reactieve organische verbindingen. Lokaal, op een tijdschaal van enkele minuten tot een uur, is de interactie met stikstofoxiden dominerend.

Naast fotochemische vorming van ozon (zie 2.2.) vindt ook chemische afbraak plaats met een gemiddelde snelheid van ca. 2% per uur in de vervuilde menglaag in Nederland. Daarnaast is droge depositie van belang met een jaargemiddelde verliessnelheid van ca. 2% per uur. Natte depositie speelt geen rol van betekenis. De levensduur van ozon in de vervuilde menglaag is 1 etmaal. In de vrije troposfeer is de levensduur ca. 1 maand.

De levensduur van ozon in oppervlaktewater en bodem is van de orde van minuten, of korter.

4. CONCENTRATIES IN HET MILIEU EN BLOOTSTELLINGSNIVEAUS

4.1. MEETMETHODEN

Gezien de geringe betekenis in de andere milieucompartimenten, worden alleen meetmethoden voor ozon in lucht besproken. Voor een uitgebreide evaluatie van meetmethoden wordt verwezen naar Jansen (1986).

De huidige geautomatiseerde meetmethoden zijn gebaseerd op chemoluminescentie en UV-absorptie. Ze worden alle gekenmerkt door een hoge mate van selectiviteit, stabiliteit, een korte responsietijd en gering onderhoud. Een onderste analysegrens van $2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ en een precisie van 1% is haalbaar. Monstername dient plaats te vinden via schone (stofvrije) leidingen van inerte materialen (teflon, glas); de verblijftijd in de aanzuigleiding mag niet groter zijn dan ca. 10 seconden i.v.m. reacties met stikstofoxiden. IJking vindt plaats m.b.v. een ijkgas van constante concentratie (NNI, 1982a), gemeten met een primaire meetmethode zoals de UV-absorptie-methode of de gasfase-titratie methode (Van der Wiel et al., 1979; NNI, 1981).

4.2. CONCENTRATIE IN HET MILIEU

4.2.1. water en bodem

Gegevens betreffende het voorkomen in oppervlaktewater ontbreken. Een schatting van maximaal te verwachten concentraties kan gemaakt worden op basis van het Liss en Slater model, bij een droge depositiesnelheid naar water van $0,05 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ (Thompson et al., 1983), een maximaal uurgemiddelde luchtconcentratie boven Nederland van ca. $300 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (tabel 4.1.) en de snelheid van omzetting in water (k) (zie 3.2.4.). Substitutie in: $C_{\text{water}} = C_{\text{lucht}} H^{-1} (1 + k \cdot d / k_t)^{-1}$ (d is de diepte en H de Henryconstante) levert als gemiddelde maximale concentratie in de eerste 10 cm voor zeewater ca. $0,8 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ en voor het zoete oppervlaktewater ca. $50 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$. Op grotere

diepte zal de concentratie lager zijn.

Er zijn evenmin gegevens voorhanden over voorkomen en gedrag in bodem en grondwater. Aangenomen wordt dat van nature in het grondwater en in de bodem geen ozon voorkomt.

Bij behandeling van afvalwater en de reiniging van grondwater wordt wel ozon toegepast, bij concentraties van enkele g.m.⁻³ (Horváth et al., 1985; IOA, 1983).

4.2.2. Binnenlucht en werkomgeving

- In gebouwen

Binnenshuis zijn er geen ozonbronnen van betekenis m.u.v. electrostatische luchtreinigers. De ozonconcentratie is sterk gerelateerd aan die in buitenlucht, maar meestal aanzienlijk lager (Yocum, 1982; Paul et al., 1986). Ozon wordt sterk geabsorbeerd door allerlei oppervlakken, vooral door rubber, plastic en textiel; het gas heeft daardoor in een gesloten kamer een levensduur van slechts enkele tientallen minuten. De niveaus binnenshuis zijn daardoor sterk afhankelijk van de ventilatie. Voor gebouwen met veel vensters en/of verlichting speelt chemische vorming en afbraak van ozon ook een rol (Nazaroff en Cass, 1986). Uit metingen volgen niveaus variërend van 5 tot 85% van de buitenluchtconcentraties. De hoge percentages hebben betrekking op huizen met open ramen en/of deuren. In kantoorgebouwen met gesloten vensters en ventilatie/recirculatiesystemen is de ozonconcentratie in het algemeen 30-70% van de buitenluchtconcentratie. Piekwaarden treden meestal ca. 1 uur later op dan buiten.

-In de werkomgeving

In de werkomgeving kan ozon ontstaan bij elektrische ontladingen zoals die optreden in electrostatische luchtreinigers en kopieerapparaten, bij lassen en snijden met de vlamboog, en door bronnen van UV-licht, bijvoorbeeld voor

sterilisatie (Hage, 1987). Tijdens onderzoek van 19 fotokopieerapparaten werden in de ademzone van de bediener maximale concentraties gemeten tot $300 \mu\text{g.m}^{-3}$; meestal waren de concentraties minder dan $100 \mu\text{g.m}^{-3}$. Indien het apparaat in een kleine ruimte staat kunnen de concentraties in die ruimte oplopen tot $100 \mu\text{g.m}^{-3}$ of meer (Hansen en Andersen, 1986).

Bij metingen in Nederland in de ademzone van lassers werden concentraties tot $80 \mu\text{g.m}^{-3}$ gemeten, bij plasmasnijders en lassers met de vlamboog zelfs tot $1000 \mu\text{g.m}^{-3}$. Deze hoge concentraties treden alleen zeer dicht bij de boog of plasmatoorts op (Van der Wal, 1985; 1986).

- In auto's

In auto's zijn (bij gesloten ramen) ca. 3-4 maal lagere ozonconcentraties gemeten dan direct buiten de auto. Omdat waarden op autowegen en in straten lager zijn dan algemeen in de buitenlucht (zie 4.2.3.), is het ozonniveau in een auto waarschijnlijk slechts ca. 10% van het buitenluchtniveau (Paul et al., 1986).

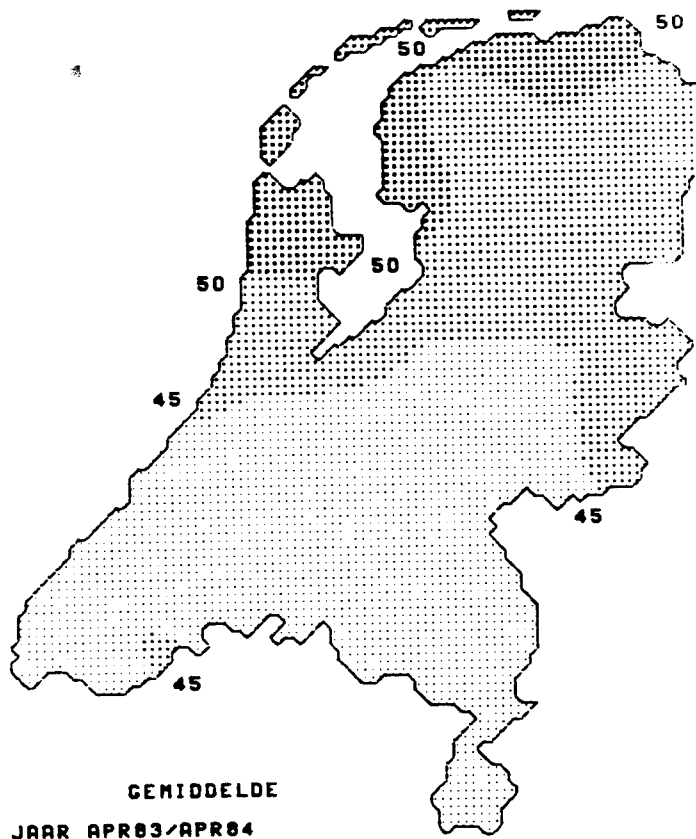
- In vliegtuigen

Verhoogde ozonconcentraties (incidenteel tot $2400 \mu\text{g.m}^{-3}$) treden op tijdens verkeersvluchten op grote hoogte ($> 10 \text{ km}$) (Broad, 1979). In Nederland is onderzoek naar deze concentraties gaande.

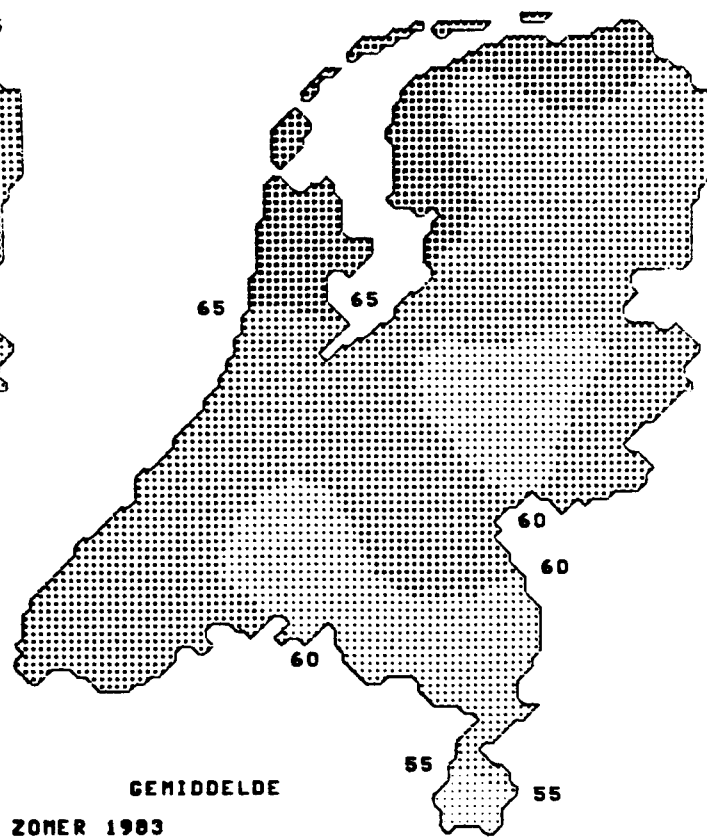
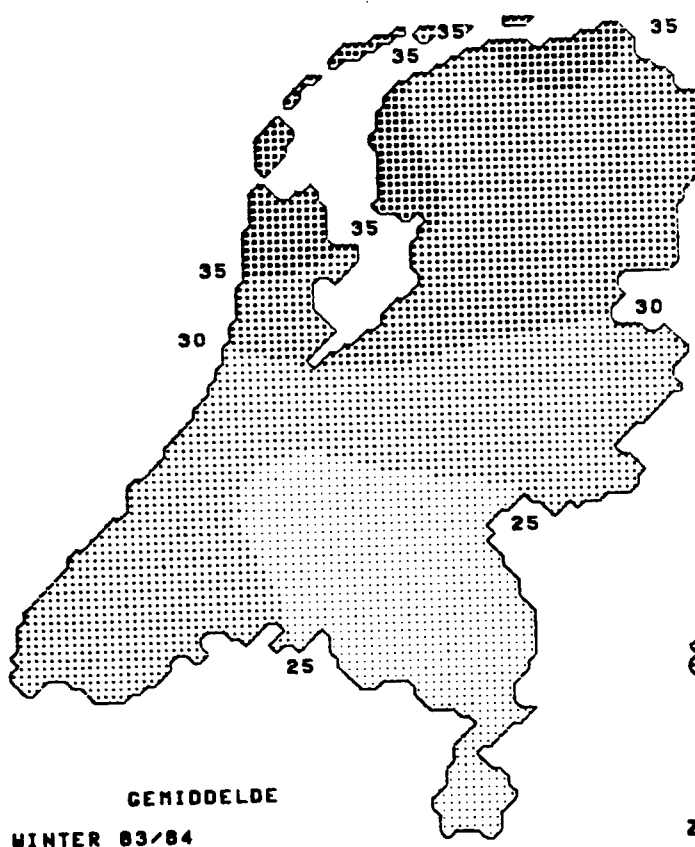
4.2.3. Buitenlucht

- Niveau's in Nederland

In Nederland worden sinds 1978 op 29 stations van het Landelijk Meetnet voor Luchtkwaliteit metingen aan ozon uitgevoerd. Deze stations zijn landelijk gelegen en staan niet onder directe invloed van intensief verkeer. In figuur 4.1. zijn de gemiddelde concentraties van ozon op deze stations



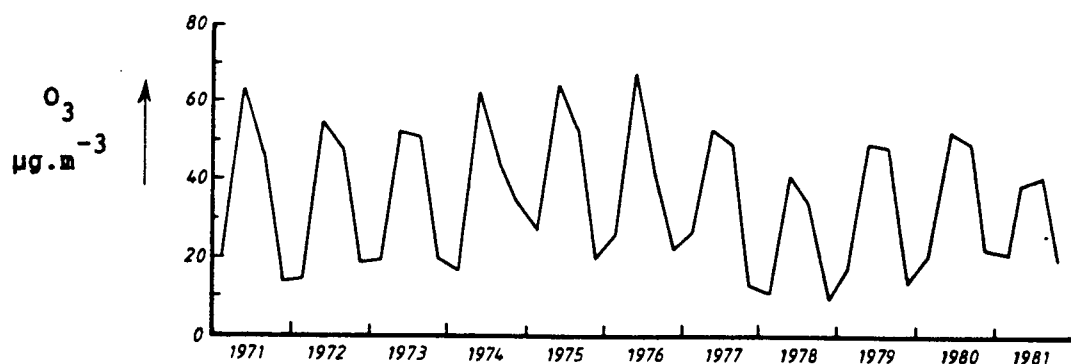
Figuur 4.1. Jaar- en seizoensgemiddelde concentraties ($\mu\text{g.m}^{-3}$) van ozon in Nederland. Gegevens van het landelijk Meetnet voor luchtverontreiniging



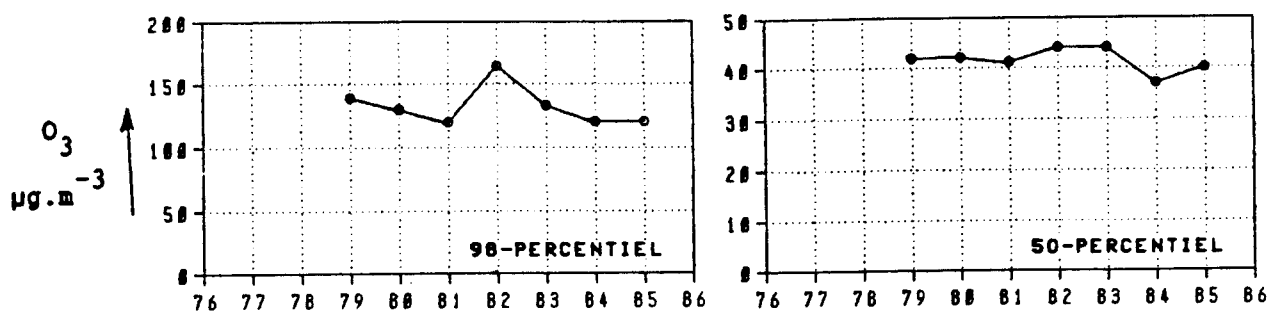
gegeven voor winter, zomer en het jaar 1983/1984. Hoewel de gemiddelden van jaar tot jaar wat kunnen verschillen vertoont het ruimtelijk patroon weinig verandering over de jaren. De variaties over het land zijn klein; de hoogste concentraties worden gemeten in relatief weinig chemisch verontreinigde gebieden met lage NO_x -concentraties (Van Egmond et al., 1982).

- Trend

De gemiddelde concentratie van ozon gemeten te Delft vertoonde in de jaren 1971-1981 behoudens een duidelijke seizoensafhankelijkheid weinig verandering (figuur 4.2.) (Van Aalst et al., 1983). Meer recente analyses (Guicherit, 1986) duiden op een aanzienlijke toename van de gemiddelde ozonconcentratie sinds het begin van de eeuw tot in de jaren 70 en een geringe afname sinds die tijd als gevolg van de gestegen NO_x -concentraties. De metingen van het landelijk meetnet luchtkwaliteit in de periode 1979 - 1985 laten geen conclusies toe over een systematisch verloop in de tijd. Wel tonen de metingen variatie van jaar tot jaar, met name in de hogere percentielen (figuur 4.3.).



Figuur 4.2. De ozonconcentratie te Delft, als kwartaalgemiddelde (Van Aalst et al., 1983)

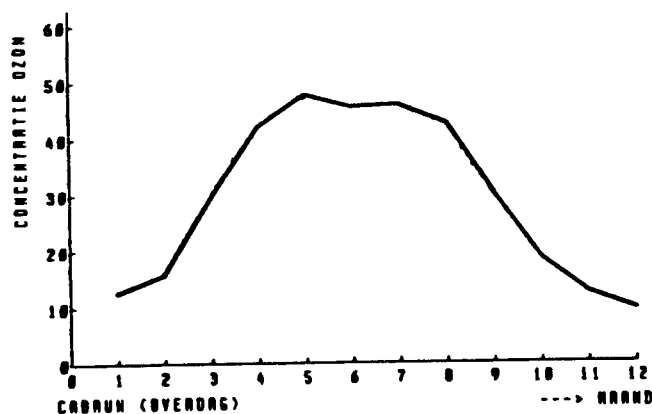


Figuur 4.3. 98- en 50-percentielen van O₃ berekend voor alle stations van het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit (De Leeuw, 1987)

- Seizoensafhankelijkheid en groeiseizoensgemiddelde

Figuur 4.4. toont de seizoensafhankelijkheid. De ozonconcentratie vertoont een maximum in de zomer, en lage waarden in de winter.

De voor plantenschade relevante concentraties van ozon overdag (10-17 uur) gedurende het groeiseizoen (mei t/m september) bedragen in Nederland gemiddeld ca. 80-95 µg.m⁻³. Tijdens een jaar met verhoogde fotochemische luchtverontreiniging zoals 1982 (vergelijk figuur 4.3.) zijn de waarden hoger, namelijk 85-115 µg.m⁻³ (Erisman, 1987).



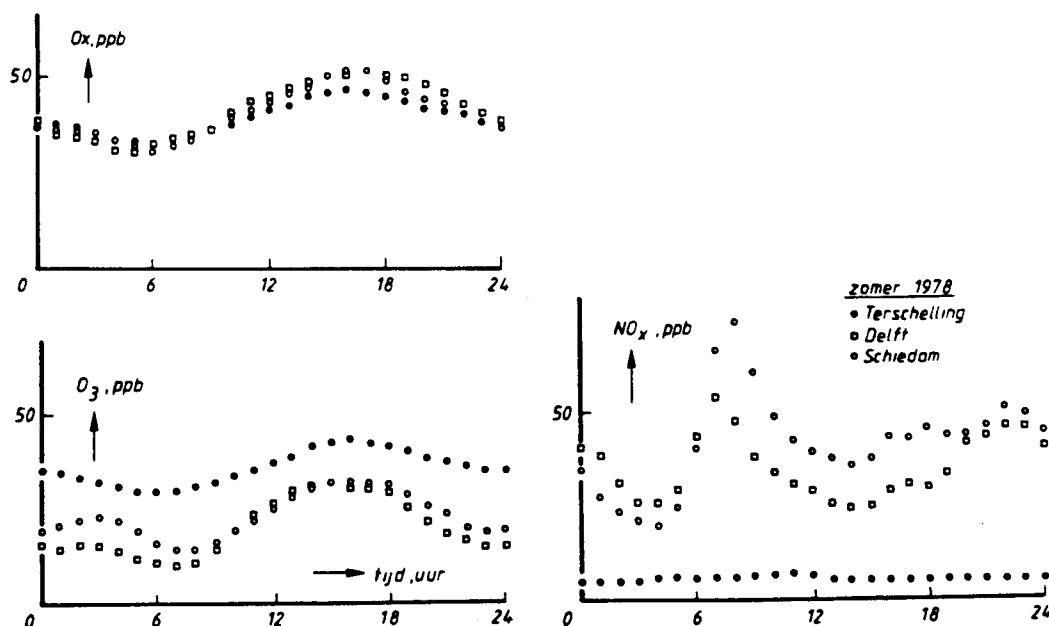
Figuur 4.4. De maandgemiddelde ozonconcentraties (in ppb; 1 ppb O₃ = 2 µg.m³) voor het station Cabauw (1980-1986)

- Verloop over de week

Er is een gering verloop van de ozonconcentratie over de week. Gedurende het weekend ligt de ozonconcentratie ca. 7% hoger dan tijdens werkdagen. Dit effect moet worden toegeschreven aan verminderde NO_x -emissies tijdens het weekend (De Leeuw, 1987).

- Dagverloop

De concentraties vertonen een duidelijk dagverloop, met lage waarden 's nachts en een maximum in de middag. In de nabijheid van autowegen en in steden wordt de ozonconcentratie vooral in de spitsuren verlaagd door emissies van NO , waardoor O_3 in zuurstof en NO_2 wordt omgezet. Figuur 4.5. toont het dagverloop van de concentratie van ozon, NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) en oxidant ($\text{NO}_2 + \text{O}_3$) op drie locaties met verschillende verkeersemissies. Het dagverloop van oxidant vertoont een afname gedurende de nacht (vooral door het optreden van droge depositie van ozon) en een toename gedurende de dag. Ten dele is deze toename toe te schrijven aan transport uit hogere luchtlagen (fumigatie) maar ten dele ook aan fotochemische produktie overdag (Van Egmond et al., 1982). 's Winters is het dagverloop minder uitgesproken.



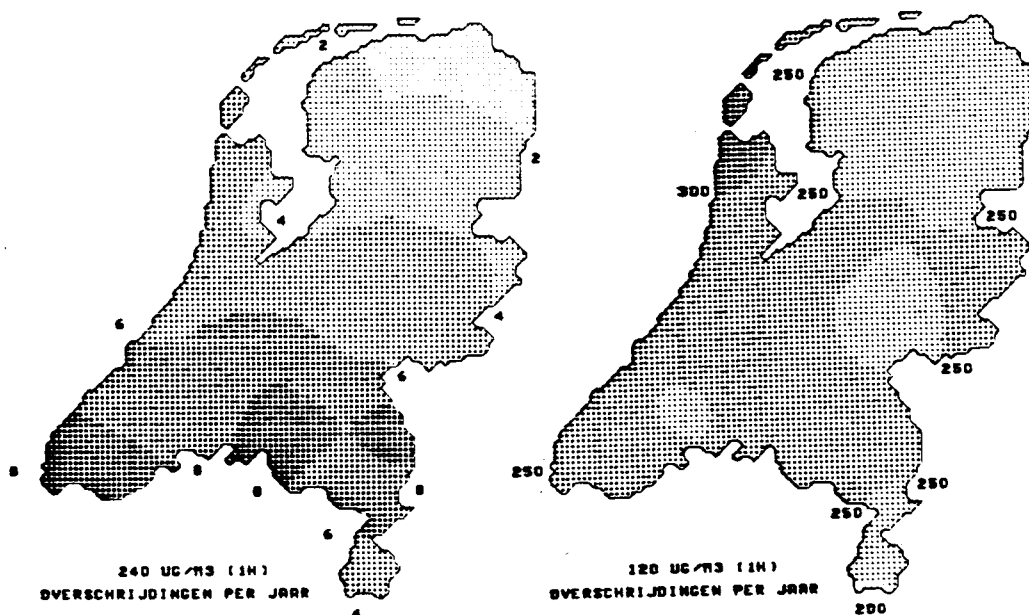
Figuur 4.5. Gemiddeld dagverloop voor O_3 , NO_x en O_3 in de zomer van 1978 in landelijk (Terschelling) en stedelijk gebied (Delft, Schiedam) (Van Aalst, 1984) ($1 \text{ ppb } \text{O}_3 = 2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)

- Episoden

Hoge concentraties van ozon treden op tijdens perioden van enkele dagen waarin verhoogde niveau's van fotochemische produkten in grote delen van West-Europa worden gemeten (episoden). Deze episoden, die vooral in de zomer optreden, zijn meteorologisch gekarakteriseerd door een continentaal hogedrukgebied, zwakke wind en verhoogde temperatuur.

- Overschrijdingen

Als ontwerp-grenswaarde is gesteld dat een uurgemiddelde concentratie van $240 \mu\text{g.m}^3$ op niet meer dan vijf dagen per jaar mag worden overschreden. Tijdens normale zomers vindt een dergelijke overschrijding op gemiddeld twee van de 29 stations van het Nationaal Meetnet op meer dan 5 dagen plaats. Tijdens de zeer mooie zomer van 1982 gold dit voor 13 stations. De ontwerp-richtwaarde van $120 \mu\text{g.m}^3$ uur gemiddeld wordt in Nederland gedurende ca. 3% van de tijd overschreden. In fig. 4.6. is het aantal waargenomen overschrijdingen van deze niveau's, gemiddeld per jaar, voor de periode 1978-1986 weergegeven (De Leeuw, 1987).



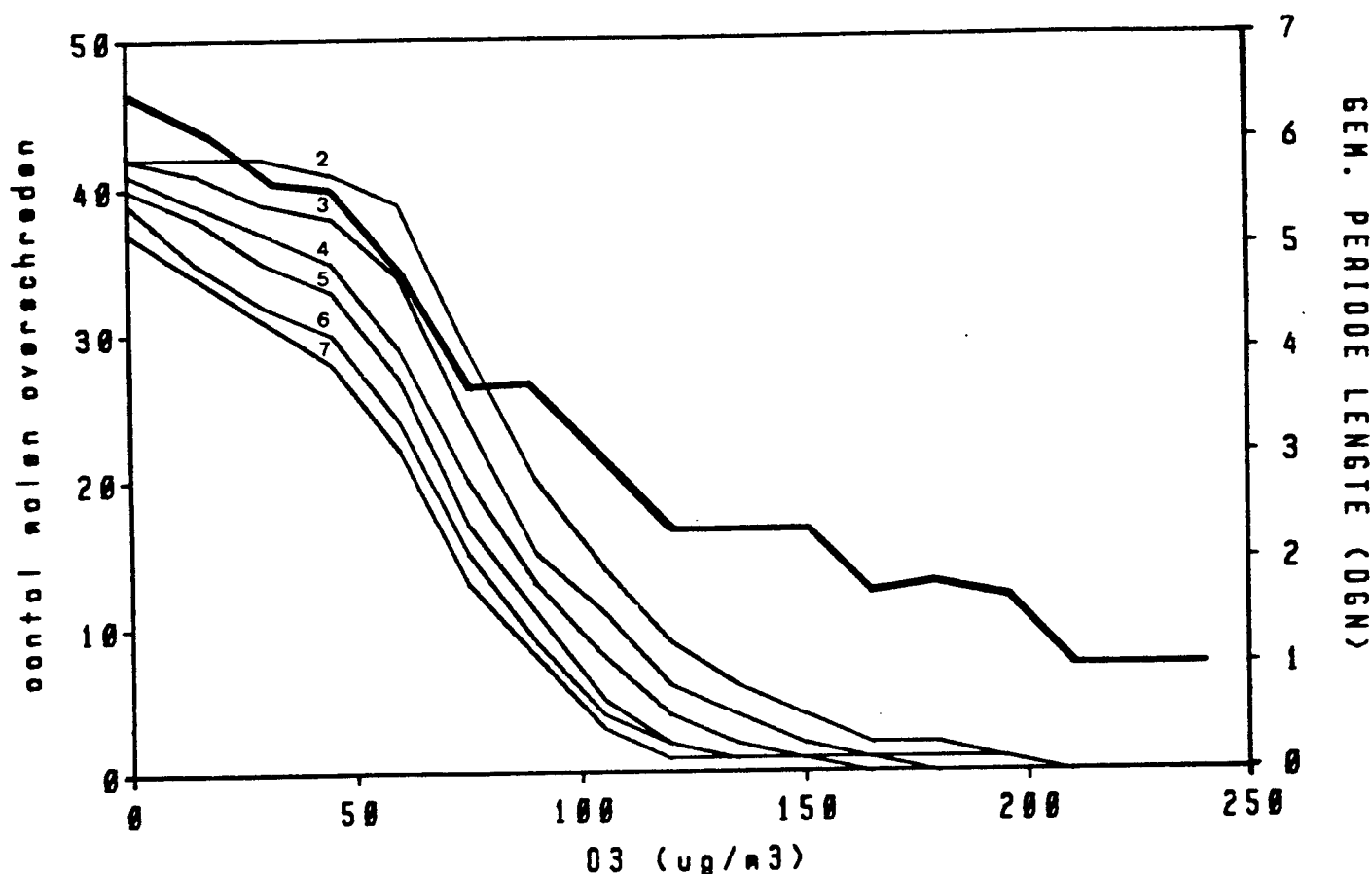
Figuur 4.6. Gemiddeld aantal overschrijdingen van de ontwerpgrens- en richtwaarde (beide uurgemiddelde): april 1978 - april 1986

Tabel 4.1. geeft informatie over de frequentieverdeling van de gedurende een etmaal maximaal optredende 1-uur en 8-uurgemiddelden. De maximale 8-uurgemiddelde concentraties zijn slechts weinig lager dan de maximale 1 uur waarden. In de zomer, en daardoor ook in het groeiseizoen, zijn de concentraties hoger dan gemiddeld. In tabel 4.1. zijn ook vermeld de 8-uurgemiddelden van 9-17 uur, gemiddeld over het groeiseizoen, die relevant zijn voor schade aan cultuurgewassen (zie 5.2.). Deze waarden zijn ca. 10% lager dan de maximale 8-uurgemiddelden gedurende een etmaal.

Tabel 4.1. Percentielen en maximale waarden van de maximale 1-uur en 8-uurgemiddelde concentraties gedurende het etmaal van ozon (in $\mu\text{g.m}^{-3}$) en van de 8-uurgemiddelde concentratie tussen 9 en 17 uur gedurende groeiseizoen (mei t/m september), voor de stations van het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit, in de periode 1980-1985. De trajecten geven de variaties over de stations aan

Tijdsperiode		50-perc.	95-perc.	98-perc.	maximum
Jaar	max. 1-uur	62- 79	140-182	164-227	227-431
	max. 8-uur	48- 71	118-156	138-194	191-350
Groeiseizoen	max. 1-uur	78-104	159-223	183-263	227-431
	max. 8-uur	64- 90	134-192	157-223	191-350
Groeiseizoen (9-17 uur)	8 uur gem.	62- 83	124-173	136-192	180-262

Het episodekarakter van ozon komt in figuur 4.7. tot uiting, waarin het aantal malen per jaar aangegeven is waarin een bepaalde maximale 1-uurconcentratie gedurende een periode van een aantal dagen achtereenvolgens wordt overschreden op een meetstation met hoge ozonconcentraties (Den Helder). Om de invloed van uitval van monitoren te verminderen werden perioden van maximaal 7 dagen beschouwd. Als gevolg hiervan kunnen uit de figuur geen betrouwbare gegevens worden afgelezen bij lagere concentraties (beneden ca. $60-90 \mu\text{g.m}^{-3}$). Op stations met lagere ozonconcentraties is het aantal overschrijdingen minder en de overschrijdingsperiode korter (Erisman, 1987).



Figuur 4.7. Gemiddeld aantal perioden per jaar van tenminste het aangegeven aantal (2-7) dagen waarop een maximale uurgemiddelde concentratie gedurende een etmaal wordt overschreden, als functie van die maximale concentratie (dunne lijnen); de maximale lengte van de beschouwde perioden is 7 dagen. Ook is aangegeven de gemiddelde lengte van de periode van overschrijding (dikke lijn). Station Den Helder; periode 1980-1985 (Erisman, 1987)

In steden

Er zijn weinig gegevens over concentraties in stadscentra en op plaatsen met intensief verkeer. In de Rijnmond worden door DCMR op een drietal stations metingen verricht. Tabel 4.2. toont enkele resultaten met, ter vergelijking, de gegevens van de nabij gelegen LML-stations Voorschoten en Brandwijk. De concentraties zijn in het algemeen in het Rijnmondgebied lager dan die in het omringende gebied (vergelijk fig. 4.5.); de hoogst voorkomende uurwaarden kunnen echter hoger zijn (zie 3.1.1.).

Sinds midden 1986 worden ook door het RIVM systematisch ozonmetingen uitge-

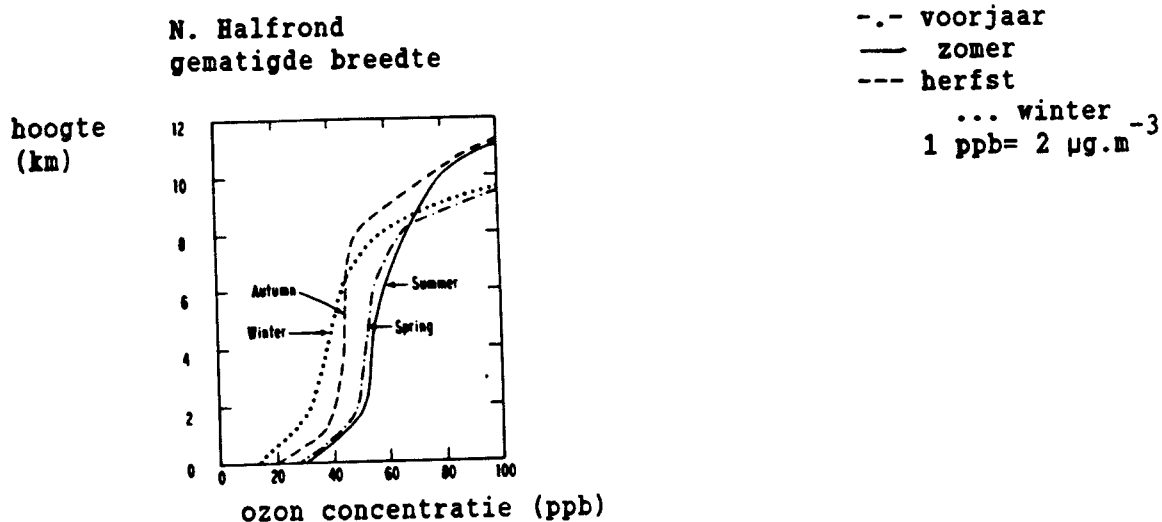
voerd in stadscentra en nabij intensief verkeer. De resultaten laten echter nog geen algemene conclusies toe.

Tabel 4.2. Percentielen van uurgemiddelde concentraties (in $\mu\text{g.m}^{-3}$) van ozon gemeten op stations in de Rijnmond en omgeving. De jaarperioden lopen van april tot april

Station	50-percentiel		98-percentiel	
	83/84	84/85	83/84	84/85
Voorschoten	41	33	155	118
Brandwijk	35	-	136	-
Schiedam	16	10	80	58
Hoogvliet	22	10	92	97
Maassluis	30	26	122	96

- Afhankelijkheid van de hoogte

De concentraties van ozon en oxidant nabij het aardoppervlak zijn (vooral in de nacht en in de ochtend) beduidend lager dan op grotere hoogte. Zo zijn de concentraties van ozon te Cabauw op 4 m hoogte jaargemiddeld ca. $41 \mu\text{g.m}^{-3}$, op 200 m hoogte echter ca. $67 \mu\text{g.m}^{-3}$ (periode 1980-1985). Op grotere hoogte neemt de concentratie (uitgedrukt in $\mu\text{g.m}^{-3}$) aanvankelijk af, vooral als gevolg van de afname van de luchtdruk. De mengverhouding (zoals uitgedrukt in de concentratie in ppbv) neemt echter toe. Figuur 4.8. toont het verloop van de gemiddelde ozonconcentratie (in ppb) met de hoogte in de troposfeer op gematigde breedte op het noordelijk halfrond. Er zijn duidelijke aanwijzingen dat de troposferische ozonconcentratie boven Japan, Europa en de VS de laatste 15 jaar enigszins zijn toegenomen (Logan, 1985).

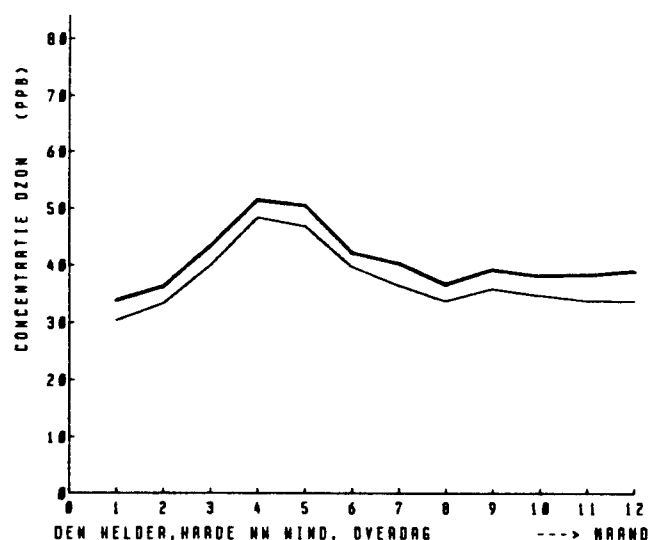


Figuur 4.8. Verloop van de ozonconcentratie met de hoogte in de troposfeer (Logan et al., 1981)

4.2.4. Herkomst

Over de herkomst van de in Nederland voorkomende ozonconcentraties in lucht kan een indicatie worden verkregen door analyse van meetgegevens en uit modelberekeningen.

Uit analyse van meetgegevens uit Nederland (Van Aalst, 1987) volgt dat ook bij omstandigheden met zeer geringe luchtverontreiniging (door b.v. SO_2 en NO_x) ozon in belangrijke concentraties aanwezig is. Figuur 4.9. toont de maandgemiddelde ozonconcentraties, overdag gemeten op het station Den Helder bij sterke noordwestelijke wind. De bij deze omstandigheden optredende niveaus zijn waarschijnlijk representatief voor de grootschalige achtergrond van ozon die de gemiddelde niveaus in Nederland voor een groot deel bepaalt. De concentratie vertoont, evenals de concentratie gemeten op achtergrondstations elders op het Noordelijk halfrond op gematigde breedte, een maximum in het voorjaar (Van Aalst, 1987). Gemiddeld over het groeiseizoen bedraagt deze achtergrondconcentratie overdag ca. $78 \mu\text{g.m}^{-3}$, ofwel ca. 80-100% van de in Nederland gemeten groeiseizoensgemiddelde ozonconcentratie van $80-95 \mu\text{g.m}^{-3}$ (zie 4.2.3.). De ozonconcentraties in Nederland kunnen lager zijn dan het achtergrondniveau als gevolg van (min of



Figuur 4.9. Maandgemiddelde concentratie van oxidant (dikke lijn) en ozon (dunne lijn) overdag (10-17 uur) op station Den Helder voor harde (> 5 m per seconde) noordwestelijke wind
Periode 1980-1986; 1 ppb = 2 $\mu\text{g.m}^{-3}$

meer lokale) emissie van stikstofoxiden. Anderzijds zijn de concentraties verhoogd door fotochemische vorming van ozon uit precursors afkomstig van bronnen in Europa (Van Aalst, 1987).

Er zijn duidelijke aanwijzingen dat de achtergrondconcentratie niet alleen van natuurlijke bronnen afkomstig is. Uit nieuwe analyses van historische ozonmetingen (Bojkov, 1986; Hov et al., 1986) blijkt dat de niveaus aan het einde van de vorige eeuw aanzienlijk lager waren dan nu en ca. $20\text{--}30 \mu\text{g.m}^{-3}$ bedroegen (vgl. huidige waarden in Nederland van ca. $40\text{--}50 \mu\text{g.m}^{-3}$, zie fig. 4.1.). Modelberekeningen suggereren dat de gemiddelde ozonconcentratie in afwezigheid van antropogene emissies ca. 40% van de huidige zou zijn (zie 7.2.). Deze natuurlijke achtergrondconcentratie is waarschijnlijk vooral afkomstig van fotochemische omzetting in de troposfeer van natuurlijke emissies van methaan, koolmonoxide en stikstofoxiden op wereldschaal (zie 2.2.).

Met betrekking tot de verhoogde concentraties van ozon tijdens episoden geven modelberekeningen (zie 7.2.) aan dat deze concentraties hoofdzakelijk

veroorzaakt worden door fotochemische vorming uit NO_x en VOS afkomstig van antropogene emissies (industrie en verkeer) in Europa. Bij uitschakeling van alle Europese antropogene emissies zouden deze concentraties met ca. 65% af kunnen nemen en daarmee dicht bij de huidige gemiddelde waarden voor het zomer halfjaar komen te liggen (vgl. fig. 4.1.). Vooralsnog is niet aan te geven wat de bijdragen zijn van verschillende landen aan de piekconcentraties. De invloed van Nederlandse bronnen op deze concentraties is in het algemeen klein (ca. 10%). Benedenwinds van het Rijnmondgebied is de invloed plaatselijk mogelijk groter (zie fig. 3.1. en 3.1.1.). Dit komt echter niet tot uiting in de metingen van het Nationaal Meetnet.

4.3. BLOOTSTELLINGSCONCENTRATIES

4.3.1. Bevolking

De blootstelling kan worden berekend indien bekend is wat de verblijfplaats van diverse bevolkingsgroepen in de loop van de tijd is en wat de ozonconcentratie is op de relevante plaatsen en tijden.

In Amerika is op basis van deze gegevens een expositiemodel voor ozon uitgewerkt (Paul et al., 1986). De bevolking wordt in dit model niet alleen ingedeeld naar activiteitenpatroon, maar ook naar leeftijd, geslacht en mate van lichamelijke inspanning. Als voornaamste verblijfplaatsen worden onderscheiden: verblijf binnenshuis, in een motorvoertuig, buitenshuis nabij een verkeersweg, of buitenshuis elders. Op basis van meetgegevens wordt, uitgaande van in de buitenlucht gemeten concentraties, de concentratie op de andere verblijfplaatsen geschat. De concentratie binnenshuis wordt geschat op ca. 50% (35-70%) van die buitenshuis, in motorvoertuigen 0-30%, en nabij een verkeersweg 10-30%.

De gegevens nodig voor een dergelijke analyse zijn in Nederland niet

voorhanden. Metingen van ozonconcentraties binnenshuis zijn niet bekend: metingen in steden en langs snelwegen zijn nog slechts beperkt beschikbaar (zie 4.2.). Over de tijdsbesteding van de bevolking zijn weliswaar gegevens beschikbaar (CBS, 1984; Knulst, 1977; Knulst en Schoonderwoerd, 1983), maar deze zijn niet zonder meer bruikbaar voor toepassing in een expositiemodel. Door RIVM is niettemin met behulp van een voorlopig model geschat aan welke gemiddelde concentratie Nederlanders werden blootgesteld in de jaren 1980-1985 (Slob en Erisman, 1987). Bestudeerd werd de gemiddelde blootstelling in het dagdeel tussen 8 en 22 uur. De gemiddelde buitenluchtconcentratie (gemeten op de stations van het Landelijk Meetnet) was in die periode $53 \mu\text{g.m}^{-3}$, gemiddeld over Nederland. Met het model wordt geschat dat 75% van de bevolking werd blootgesteld aan een gemiddelde concentratie van ca. $10\text{--}35 \mu\text{g.m}^{-3}$, afhankelijk van de tijd doorgebracht in de buitenlucht, van de verhouding van de ozonconcentraties binnenshuis/buitenshuis, en van de invloed van de verkeersemmissies.

Gezien de sterk vereenvoudigde opzet van het model kunnen de resultaten slechts als indicatief worden beschouwd. Waarschijnlijk is bovendien sprake van een zekere systematische onderschatting van de blootstelling, omdat geen rekening is gehouden met correlaties tussen de ozonconcentratie en het activiteitenpatroon; in de zomer zijn bij mooi weer veel mensen buiten, staan de ramen open en worden gebouwen intensief geventileerd. De ozonconcentraties zijn dan hoger dan gemiddeld.

Blootstelling aan ozon in de werkomgeving is niet in het model opgenomen. Zoals besproken in 4.2.1. is verhoogde blootstelling mogelijk o.m. bij lassen en bij gebruik van fotokopieerapparaten. Verhoogde blootstelling treedt ook op voor personeel en passagiers in vliegtuigen bij vluchten op grotere hoogte (Broad, 1979).

4.3.2. Cultuurgewassen en vee

Voor cultuurgewassen is de concentratie gedurende het groeiseizoen overdag één van de belangrijkste grootheden die bepalend zijn voor opbrengstreductie en schade (5.2.). Daarnaast zijn piekwaarden en op achtereenvolgende dagen optredende hoge concentraties van belang. Relevante informatie hierover is te vinden in 4.2.3.

Over blootstelling van vee aan ozon werden geen gegevens gevonden. Met name gegevens over ozonconcentraties in stallen ontbreken. Deze zijn echter vermoedelijk lager dan in de buitenlucht. Voor de blootstelling van vee in de weide zijn waarschijnlijk de buitenluchtconcentraties met name in weideperiode indicatief (zie 4.2.3.).

4.3.3. Ecosystemen

Voor de blootstelling van planten kan worden uitgegaan van de buitenluchtconcentraties zoals gemeten in landelijke gebieden (zie 4.2.3.). Aangenomen moet worden dat de blootstellingsniveau's ten opzichte van deze waarden iets zijn verlaagd als gevolg van de afname van de ozonconcentratie met de hoogte. Zo is de concentratie van ozon boven gras op enkele tientallen cm hoogte van de orde van 10% lager dan op 4 m hoogte. Ook worden niet alle delen van de plant aan dezelfde concentratie blootgesteld. De concentratie van ozon vlak bij de bodem en binnen vegetatie is in het algemeen tientallen procenten lager dan boven de vegetatie (zie Turner et al. 1974; Van den Beld, 1987). Overigens treden concentratie-gradiënten ook vaak op in de experimenten bij effectstudies en zijn ze door de vaak lage luchtsnelheden in de blootstellingskamers vaak groter dan in buitenlucht. Voor blootstelling van dieren, vooral kleine dieren die dicht bij de bodem leven, is dit gradiënt-effect waarschijnlijk van groot belang. Blootstellingsconcentraties voor vliegende dieren (vogels, insecten) zijn gemiddeld

juist iets hoger; met name overdag is het verschil echter klein, van de orde van 10% voor een hoogte van 200 m. Nadere gegevens over blootstelling van dieren in het veld ontbreken.

4.3.4. Materialen

Materialen staan ten dele bloot aan ten opzichte van de buitenlucht verlaagde ozonconcentraties, met name in stedelijke gebieden, langs autosnelwegen en binnenshuis. De (onvolledige) informatie over deze concentraties is vermeld in 4.2.2. en 4.2.3.

4.4. SAMENVATTING EN CONCLUSIES

Voor ozon in lucht zijn geautomatiseerde, selectieve en snelle meetmethoden voorhanden met een onderste detectiegrens van $2 \mu\text{g.m}^{-3}$ en een precisie van 1%.

De concentraties van ozon in lucht zijn in Nederland jaargemiddeld ca. 40-50 $\mu\text{g.m}^{-3}$ en vertonen een duidelijke variatie over het seizoen en de tijd van de dag, met maximale waarden in de zomer en in de namiddag. Maximale 1-uurgemiddelde waarden bedroegen in de periode 1980-1985 227-431 $\mu\text{g.m}^{-3}$, voor 8-uurgemiddelden was dit 191-350 $\mu\text{g.m}^{-3}$, afhankelijk van het meetstation. Overschrijding van de ontwerp-grenswaarde van 240 $\mu\text{g.m}^{-3}$ uurgemiddeld, maximaal 5 dagen per jaar, wordt in Nederland op meerdere plaatsen geconstateerd, vooral in het zuiden. Overschrijding van de interim-streefwaarde van 120 $\mu\text{g.m}^{-3}$ vindt gemiddeld gedurende 3% van de tijd plaats, met de meeste overschrijdingen in het noord-westen. Uurgemiddelde concentraties van 120 $\mu\text{g.m}^{-3}$ en meer treden als dagmaximum op gedurende perioden van enkele dagen achtereenvolgend. De hoge ozonconcentraties tijdens deze episoden zijn hoofdzakelijk afkomstig van fotochemische vorming uit precursors afkomstig van emissies in Europa.

De concentraties gemiddeld over het groeiseizoen (mei t/m september) overdag (10-17 uur) zijn in Nederland gemiddeld ca. $80-95 \mu\text{g.m}^{-3}$. Deze concentraties worden voor ca. 80-100% bepaald door de grootschalige achtergrondconcentratie, die naar schatting voor ca. 50-65% veroorzaakt wordt door antropogene emissies op wereldschaal.

In steden en nabij druk verkeer zijn de concentraties van ozon lager dan die in de omgeving.

De ozonconcentraties in Nederland aan de grond vertoonden in de afgelopen 15 jaar weinig verandering. De concentratie vertoont een toename met de hoogte, met name in de onderste 200 m. Dit houdt in dat organismen (bomen, vogels en vliegende insecten) aan enigszins verhoogde concentraties blootstaan. Binnenshuis is de concentratie lager dan buitenshuis. Ook verblijf in steden en in auto's leidt tot sterk verlaagde blootstelling (ca. 10% van omgevingsconcentratie). In vliegtuigen kunnen daarentegen veel hogere concentraties optreden. Verhoogde concentraties in de werkomgeving treden op bij kopieerapparaten, bij lassen en bij plasmasnijden.

Concentraties van ozon in bodem en water zijn verwaarloosbaar klein.

5. EFFECTEN

5.1. EFFECTEN OP DE MENS

Een overzicht van effecten van ozon op de gezondheid van de mens is uitgebreid beschreven in een aantal recent verschenen documenten (EPA, 1984; Gezondheidsraad, 1984; VDI, 1985; Lee et al., 1985; Lindvall, 1985; WHO, 1986; Rombout et al., 1986; 1987). Hieruit blijkt dat de effecten in de ademhalingswegen voor de risico-evaluatie vooralsnog duidelijk belangrijker zijn dan de niet-pulmonaire effecten. Derhalve worden in dit hoofdstuk uitsluitend effecten op de ademhalingswegen besproken. Achtereenvolgens wordt aandacht gegeven aan de opname in de ademhalingswegen, het werkingsmechanisme en effecten in (proef)dier en mens. Speciale aandacht wordt besteed aan factoren welke aard en grootte van het effect bepalen zoals ozon-concentratie, lichamelijke inspanning, expositietijd en -duur, en aan potentieel gevoelige groepen in de samenleving.

5.1.1. Opname en werkingsmechanisme

Opname

Kennis van de plaats in de long waar ozon geabsorbeerd wordt is essentieel voor het verkrijgen van inzicht in het ontstaan van de effecten en voor de kwantitatieve extrapolatie van resultaten verkregen in proefdieronderzoek naar de mens. Hoewel slechts beperkte dierexperimentele gegevens bekend zijn betreffende de dosimetrie van ozon, kunnen voor de opname in de hogere delen (neus- en keelholte) de volgende opmerkingen worden gemaakt (Yokoyama en Frank, 1972; Miller et al., 1979):

- Het percentage ozon dat wordt opgenomen is omgekeerd evenredig met de stroomsnelheid in de long.
- De opname is groter voor mondademhaling dan voor ademhaling door de neus.
- De opname is positief gecorreleerd met de ozon-concentratie. Voor het concentratiegebied van 200-400 $\mu\text{g.m}^{-3}$ zou de opname in dit gebied ca.50% bedragen. Recent werd voor jonge manlijke volwassenen een absorptie van ca. 45% berekend (O'Neil et al., 1987).

Schatting van de dosimetrie in de lagere delen van de ademhalingswegen gebeurt met behulp van modellen. In deze modellen wordt o.a. rekening gehouden met convectie, diffusie, verliezen aan de luchtwegwand, ventilatiepatronen, morfometrische gegevens van afmetingen van luchtwegen en dikte en eigenschappen van vloeistoflagen die luchtwegen en de longblaasjes bekleden (McJilton et al., 1972; Miller et al., 1978). Een recent beschreven model (Miller et al., 1985) voorspelt de volgende karakteristieken voor ozon-opname in de long, voor zowel de mens als voor verschillende proefdiersoorten:

- Ozon dringt het gehele pulmonaire gebied binnen en kan daar met longweefsel reageren.
- De maximale weefseldosis zal voorkomen in het overgangsgebied tussen het gasgeleidende- en het gas-uitwisselende weefsel.
- Een zeer klein percentage van geïnhaled ozon wordt opgenomen door het bloed.
- Toename van het ademminuutvolume heeft weinig effect op de tracheobronchiolaire (luchtpijp en -vertakkingen) opname, doch een zeer sterk positief effect op de opname in de diepere long. O'Neil et al. (1987) bepalen in jonge manlijke volwassenen een opname van ca. 85% van de hoeveelheid ozon, welke de luchtpijp binnenkomt.

De kennis omtrent de dosimetrie is derhalve nog onvolledig. Deels is deze gebaseerd op met name experimentele gegevens (hogere delen van de ademhalingswegen), deels op modelstudies (lagere delen); een totale balans kan echter niet opgesteld worden.

Werkingsmechanisme

Algemeen wordt aangenomen dat de grote oxidatieve capaciteit van ozon ten grondslag ligt aan de wijze waarop ozon toxische effecten veroorzaakt (EPA, 1984). De volgende hypothesen zijn opgesteld ter verklaring van het moleculaire werkingsmechanisme van ozon:

- Oxidatie van thiolen en aminozuren van eiwitten en peptiden.
- Oxidatie van onverzadigde vetzuren tot vetzuurperoxides.

Membranen zijn samengesteld uit eiwitten en vetzuren en zijn om die reden doelwit voor ozon. Met name die cellen en celorganellen welke een groot

specifiek oppervlak hebben zijn extra kwetsbaar, hetgeen ook blijkt uit morfologisch en biochemisch onderzoek. In verband met de hoge reactiviteit van ozon worden effecten vooral veroorzaakt op de ademhalingswegen. Bij de in de buitenlucht voorkomende concentraties zijn de primaire locale effecten belangrijker dan de secundaire systemische effecten. De toxicologische advieswaarde is derhalve op deze primaire (pulmonaire) effecten gebaseerd.

5.1.2. Effecten in dieren

Algemene voorkomende morfologische effecten (tabel 5.1.)

Een karakteristieke beschadiging komt voor in het overgangsgebied tussen het luchtgeleidende en uitwisselende longweefsel (centro-acinair gebied). Deze beschadiging wordt waargenomen na expositie aan $400 \mu\text{g.m}^{-3}$ gedurende enkele uren (laagste gerapporteerde waarde). Gecilieerde cellen (trilhaarcellen) en type I cellen uit dit gebied worden beschadigd en sterven af. Daarna volgt hyperplasie (vermeerdering) van niet-gecilieerde bronchiolaire cellen en niet-gecilieerde type I cellen. Tegelijkertijd worden ontstekingsreacties waargenomen met een instroming van witte bloedlichaampjes en macrofagen in de alveoli (longblaasjes) en de tussenruimte. Tevens neemt de hoeveelheid collageen in het longweefsel toe. Genoemde processen resulteren in verdikking van alveolaire tussenschotten.

Bij langdurende (enkele weken tot enkele maanden) blootstelling stelt zich een dynamisch evenwicht in tussen gecilieerde en niet-gecilieerde cellen in de bronchiolen (luchtpijpvertakkingen) en type I en type II cellen in alveoli. Hoewel de ontstekingsreacties minder hevig zijn, verdwijnen zij niet en lijken bovendien gecorreleerd te zijn met een vormverandering van het centro-acinaire gebied en een verdere toename van het colageen-gehalte van de long. Tevens wijzen bevindingen van morfologische, morfometrische, en fysiologische aard op luchtweg-vernauwing van de diepe long.

Tabel 5.1. Morfologische effecten van ozon in proefdieren
(h = uur, d = dag, wk = week, ma = maand)

Effect	Concentratie ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Blootstel- lingsduur	Soort	Referentie
Schade aan gecilieerde- en type I cellen in het centro- acinaire gebied	440 400 500 1000 1000	8h/d x 7 d 8h/d x 7 d 12h/d x 6 wk 2h 2h	rat aap rat rat rat	Schwartz et al., 1976 Castleman et al., 1977 Barry et al., 1983 Stephens et al., 1974a Stephens et al., 1974b
Hyperplasie van niet gecilieerde bronchiolaire- en alveolaire type II cellen	400 700 1000 1000 1600 1600	8h/d x 7 d continu, 1-8 d 8h/d x 90 d continu x 180 d continu x 7 d continu x 10 d	aap rat aap rat rat muis	Castleman et al., 1977 Evans et al., 1976b Eustis et al., 1981 Moore en Schwartz, 1981 Lum et al., 1978 Ibrahim et al., 1980
Ontsteking	400 400 1000 1000 1600	8h/d x 7 d 8h/d x 7 d 2h 6h 4h	rat aap rat rat aap	Swartz et al., 1976 Castleman et al., 1977 Stephens et al., 1974a Stephens et al., 1974b Castleman et al., 1980
Permanente ont- steking met ver- vorming van centro-acinaire luchtwegen en toename van collageen	500 1000 1000 1000 1300 2000	8h/d x 18 ma 24h/d x 14 d 8h/d x 90 d 24h/d x 180 d 8h/d x 361 d 8h/d x 18 ma	aap rat rat rat aap hond	Tyler et al., 1987 Last et al., 1979 Boorman et al., 1980 Moore en Schwartz, 1981 Last et al., 1984 Freeman et al., 1973

Algemeen voorkomende fysiologische effecten (tabel 5.2.)

Een kortdurende blootstelling (enkele uren) resulteert in een verhoogde ademhalingsfrequentie, een verlaging van het "tidal volume" en een toename van de luchtwegweerstand. Tevens neemt de luchtweg reactiviteit voor bronchio-constrictieve stoffen toe. Blootstelling gedurende enkele weken veroorzaakt een vermindering van de elasticiteit en leidt tot een toegenomen longvolume, vooral bij hoge transpulmonaire drukken. De eveneens toegenomen pulmonaire weerstand en de afgenomen expiratoire stroomsnelheid suggereren een vernauwing van de luchtwegen van de diepere long.

Tabel 5.2. Effecten van ozon op de longfunctie van proefdieren
(h = uur, d = dag, wk = week, ma = maand)

Effect	Concen- tratie ₃ ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Blootstel- stellings- duur	Soort	Referentie
Snelle,	440	2h	cavia	Amdur et al., 1978
oppervlakkige	520	2h	rat	Watanabe et al., 1973
ademhaling en	680	2h	cavia	Murphy et al., 1964
toename van	1000	2h	cavia	Yokoyama, 1969
longweerstand	1120	2h	hond	Lee et al., 1979
Toegenomen lucht- weg weerstand na	1000	2h	cavia	Easton en Murphy, 1967
provocatie door	1000	2h	schaap	Abraham et al., 1980
bronchioconstric- tieve stoffen	1400	2h	hond	Lee et al., 1977
	1600	1h	cavia	Gordon en Amdur, 1980
Toegenomen long- volume bij hoge druk	400	continu x 4 wk	rat	Bartlett et al., 1974
	500	12h/d x 6 wk	rat	Raub et al., 1983
	800	7h/d x 6 wk	konijn	Martin et al., 1983
	1000	24h/d x 180 d	rat	Moore en Schwartz, 1981
	1600	6h/d x 12 wk	rat	Costa et al., 1983
Toegenomen long- weerstand en	400	6h/d x 12 wk	rat	Costa et al., 1983
afgenomen	500	8h/d x 18 ma	aap	Tyler et al., 1987
ademsnelheid	1000	6h/d x 60 d	rat	Yokoyama et al., 1984
		8h/d x 1 jaar	aap	Wegner, 1982

Algemeen voorkomende biochemische effecten (tabel 5.3.)

Blootstelling van enkele dagen veroorzaakt in de long een verhoging van het anti-oxidant metabolisme en van de zuurstofconsumptie. Het mechanisme dat ten grondslag ligt aan de biochemische veranderingen is niet bekend. Aangenomen wordt dat de door ozon veroorzaakte opeenvolgende veranderingen in soorten en aantallen cellen, zoals het afsterven van type I cellen en de toename van type II cellen (die rijk zijn aan anti-oxidant enzymen) hiervoor verantwoordelijk zijn (Rietjens et al., 1985). Langdurende blootstelling induceert een toename van de collageen synthese.

Tabel 5.3. Biochemische veranderingen van dieren blootgesteld aan ozon
(h = uur, d = dag, wk = week, ma = maand)

Effect	Concentratie ₃ ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Blootstellingsduur	Soort	Referentie
Toegenomen anti-oxidant	200	continu x 7 d	rat	Plopper et al., 1979
metabolisme en zuurstof consumptie	400	continu x 7 d	rat	Mustafa et al., 1973
	400	8h/d x 7 d	rat	Chow et al., 1974
	400	8h/d x 7 d	rat, aap	De Lucia et al., 1975a
	400	8h/d x 7 d	rat	Mustafa en Lee, 1976
	400	8h/d x 7 d	rat	Schwartz et al., 1976
	400	3h/d x 4 d	muis	Fukase et al., 1978
	900	continu x 5 d	muis	Mustafa et al., 1982
	1000	8h/d x 7d	rat, aap	Chow et al., 1975
	1600	continu x 3 d	rat	Chow et al., 1976
Toegenomen collageen synthese	500	8h/d x18 ma	aap	Tyler et al., 1987
	900	continu x 7 d	muis	Bhatnagar et al., 1983
	1000	continu x 7 d	rat	Hussain et al., 1976a,b
	1000	continu x14 d	rat	Last et al., 1979
	1250	8h/d x36 d	aap	Last et al., 1984

Veranderingen in het afweersysteem tegen respiratoire infecties
(tabel 5.4.)

Blootstellingsduur van enkele uren verhoogt bij muizen de gevoeligheid voor bacteriële infecties. Daarnaast zijn voor verschillende andere proefdier-soorten veranderingen van het afweersysteem van de long vastgesteld na kortdurende blootstelling zoals: beïnvloeding van het vermogen van de long om bacteriën en virussen te doden, afname van de mucociliaire klaring, immuunsuppressie en een vermindering van de vitaliteit van de alveolaire macrofaag. Recent werd vastgesteld dat ozon de ernst en duur van een pulmonaire bacteriële infectie beïnvloedt (Van Loveren et al., 1987).

Tolerantie

Proefdieren ontwikkelen het vermogen sommige effecten van herhaalde ozon exposities beter te weerstaan. Deze zogenaamde tolerantie geldt vooral voor het ontwikkelen van longoedeem en in veel mindere mate voor b.v. type II celhyperplasie, verhoogde gevoeligheid voor bacteriële infecties, veranderingen en enzymactiviteit of ontstekingsreacties.

Tabel 5.4. Effecten van ozon op het verdedigingsmechanisme van proefdieren tegen respiratoire infecties
(h = uur, d = dag, wk = week, ma = maand)

Effect	Concen- tratie ₃ ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Blootstel- lingsduur	Soort	Referentie
Toegenomen	160	3h	muis	Coffin et al., 1967
gevoeligheid voor	160	3h	muis	Miller et al., 1978
bacteriële	200	3h	muis	Ehrlich et al., 1977
respiratoire	200	5h/d x 103 d	muis	Aranyi et al., 1983
infectie				
Verminderd ver-	200	3h/d x 103 d	muis	Ehrlich et al., 1977
mogen bacteriën	1000	2h	rat	Goldstein et al., 1977
en virussen te	1000	3h	konijn	Coffin et al., 1968
inactiveren	1000	3h	konijn	Coffin en Gardner, 1972
Vertraagde	800	4h	rat	Kenoyer et al., 1981
muciliaire	1600	4h	rat	Phalen et al., 1980
klaring	2000	2h	schaap	Abraham et al., 1980
Immuun-	200	5h/d x 90 d	muis	Aranyi et al., 1983
suppressie	500	continu x 7 d	rat	V. Loveren et al., 1986
	1200	continu x 36 d	muis	Campbell en Hilsenroth, 1976
Verminderde	500	3h	konijn	Hurst et al., 1970
macrofaag	500	3h	konijn	Hurst en Coffin, 1971
functie	1000	8h/d x 7 d	konijn	Dowell et al., 1970
	1000	2h	rat	Goldstein et al., 1977
	1000	3h	konijn	Hadley et al., 1977
	1250	4h	muis	Goldstein et al., 1971b
	2000	17h	muis	Goldstein et al., 1971a
	2000	4h	rat	McAllen et al., 1981

Extrapulmonaire effecten

Ozon veroorzaakt in het proefdier een groot scala aan effecten buiten de long. Zo zijn cardiovasculaire en teratologische effecten waargenomen. Tevens werden veranderingen gerapporteerd in het endocriene systeem, in het metabolisme van de lever, in het centrale zenuwstelsel en in de morfologie van rode bloedcellen. Daarnaast werden chromosoom- en chromatide afwijkingen in circulerende lymfocyten waargenomen. In het algemeen wordt aangenomen dat ozon een zwak mutagene stof is. Er zijn echter geen aanwijzingen dat ozon als een carcinogene stof moet worden beschouwd. Voor details wordt verwezen naar de in 5.1. genoemde documenten.

5.1.3. Effecten in de mens

Epidemiologisch onderzoek (tabel 5.5.)

Onderzoek naar de irriterende effecten van het in de buitenlucht voorkomende ozon wordt bemoeilijkt door de aanwezigheid van andere fotochemische oxidantia en hun precursors. Om deze reden worden effecten gecorreleerd met ozon-concentraties, doch tevens met oxidant-niveaus gemeten met de KJ-methode.

Correlaties van oxidant-concentraties van minimaal $200 \mu\text{g.m}^{-3}$ met oog-, neus- en keelirritatie, pijn op de borst, hoest en hoofdpijn zijn gerapporteerd. Bij personen met astma en allergieën worden deze symptomen waarneembaar vanaf $160 \mu\text{g.m}^{-3}$. Een gevoel van onbehagen veroorzaakt door genoemde irriterende symptomen kan de reden zijn voor de nadelige beïnvloeding van de prestatie van atleten vanaf oxidant-niveaus van $240 \mu\text{g.m}^{-3}$.

Epidemiologisch onderzoek met kinderen en (jonge) volwassenen geeft aan dat longfunctie-verslechtering gecorreleerd is met ozon-concentraties van $120 - 300 \mu\text{g.m}^{-3}$ gedurende enkele uren per dag (Lebowitz et al., 1985; Lioy et al., 1985; Spektor et al., 1987). Indien deze expositie enkele dagen achtereen voortduurt, is de longfunctie-verslechtering nog meetbaar tot 7 dagen na beëindiging van de blootstelling. Een lineair verband tussen verslechtering van de longfunctie en ozon-concentratie lijkt aannemelijk voor het onderzochte concentratie-traject. Deze waarden liggen op $0,5 \text{ ml per } \mu\text{g.m}^{-3}$ voor de geforceerde vitale capaciteit (FVC), $0,4 \text{ ml per } \mu\text{g.m}^{-3}$ voor het geforceerde expiratoire volume in 1 seconde (FEV_1) en $1,3 \text{ ml.sec}^{-1}$ per $\mu\text{g.m}^{-3}$ voor de maximale expiratoire flow (PEF) (Spektor et al., 1987).

Tabel 5.5. Resultaten van epidemiologisch onderzoek naar acute effecten van ozon en andere fotochemische oxydantia.
Oxidant concentraties gemeten met de KJ-methode

Laagste traject van Effect	Maximale niveau uurgemiddelde concentraties ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Waargenomen effect(en)	Populatie	Referentie
Oxidantia				
niet bepaald	60-300	Toename aantal astma-aanvallen op dagen met hoge oxidant en aerosol concentraties en op koele dagen gedurende een periode van 34 weken in Los Angeles	Jeugdige en volwassen astmatici	Whittemore en Korn, 1980
200	40-420	Toename van aantal gevallen van oogirritatie met toename van oxidantconcentratie	Adolescenten	Okawada et al., 1979
200	< 460	Symptomen zoals oogirritatie, keelpijn, hoofdpijn en hoesten zijn gecorreleerd met oxidantconcentratie en temperatuur, maar niet met SO_2 , NO_2 of NO	Kinderen en volwassenen	Makino en Mizoguchi, 1975
200-300	< 80-100	Symptomen zoals oogirritatie, hoesten, pijn op de borst- en hoofdpijn zijn gecorreleerd met oxidantconcentratie, maar niet met CO , NO_2 of minimale dagtemperatuur	Jonge volwassenen	Hamer et al., 1974
Ozon				
160	8-470	Toename van de dagelijkse incidentie van hoesten, oog- en neusirritatie bij rokers en patiënten met astma en allergie; pH van deeltjes doch niet sulfaatconcentratie, was gecorreleerd met oog-, neus- en keelirritatie	Patiënten met astma en allergieën; normale volwassenen	Zagranski et al., 1979
160	20-240	"PEF" nam af met 12.2 - 14.8% met ozon- en aerosolconcentratie	Kinderen en jonge volwassenen	Lebowitz et al., 1982, 1983 Lebowitz, 1984
160	20-240	Afname van "PEF". Toename van incidentie van acute symptomen waren gecorreleerd met ozon, lage temperatuur en hoge aerosolconcentraties	Volwassen astmatici	Lebowitz et al., 1982, 1983 Lebowitz, 1984
300	20-600	Toename van " $\dot{V}_{\text{aw}}$ " was gecorreleerd met ozon, SO_2 en temperatuur	Adolescenten	Kagawa en Toyoma, 1975 Kagawa et al., 1976 Kagawa, 1983
320	320-340	Geringe afname van "FEF" en toename van symptomen tijdens leveren van inspanning in zowel astmatici als "normale" proefpersonen	Volwassenen normalen en astmatici	Linn et al., 1980, 1983
niet aan te geven	80-360	afname van longfunctie is gecorreleerd met ozon concentratie. Afname houdt 7 dagen aan na afloop van episode van 4 dagen. Meisjes reageren sterker dan jongens.	Kinderen	Lioy et al., 1985
niet aan te geven	80-230	Regressie-analyse voorspelt afname van longfunctie t.g.v. ozon expositie. Bij $240 \mu\text{g.m}^{-3}$ zou deze bedragen: 5% voor "FCV", 8% voor "FEV", 17% voor "PEFR" en 11% voor "MMEF".	Kinderen	Spektor et al., 1987

Uit een aantal epidemiologische studies blijkt dat oxidant-niveaus vanaf $200 \mu\text{g.m}^{-3}$ en ozon-concentraties vanaf $160 \mu\text{g.m}^{-3}$ de waarschijnlijkheid van een astma-aanval vergroten. Longfunctie-verslechtering van astmatici, die een lichte lichamelijke inspanning leveren, wordt waargenomen vanaf $320 \mu\text{g.m}^{-3}$. Indien de mate van inspanning toeneemt, worden effecten waarneembaar vanaf $240 \mu\text{g.m}^{-3}$. Er zijn geen consistente bevindingen gerapporteerd over verergering van symptomen of veranderingen in longfunctie bij patiënten met andere chronische longziekten dan astma. Bij een epidemiologisch onderzoek worden effecten waargenomen bij lagere ozonconcentraties dan bij klinischonderzoek. Deze bevinding wordt mogelijk verklaard (a) uit de potentieel langere blootstellingstijden in epidemiologisch onderzoek dan in klinischonderzoek, (b) door een groter diversiteit c.q. gevoeligheid van de onderzochte groepen proefpersonen, (c) door simultane expositie aan andere reactieve luchtverontreinigingscomponenten of (d) door extreem fysische factoren zoals temperatuur en relatieve vochtigheid.

Klinisch onderzoek (tabel 5.6.)

Eenmalige blootstelling van proefpersonen aan $\geq 240 \mu\text{g.m}^{-3}$ gedurende 1-3 uur veroorzaakt een verslechtering van de longfunctie. Blootstelling tijdens rust heeft een vermindering aangetoond van het geforceerde expiratoire volume (FEV) en de geforceerde expiratoire flow (FEF) vanaf $1000 \mu\text{g.m}^{-3}$. Bij deze concentraties is de specifieke luchtweerstand (R_{aw}) niet duidelijk beïnvloed. Bij $600 \mu\text{g.m}^{-3}$ en lager verandert tijdens rust de longfunctie niet, maar is het mogelijk dat symptomen zoals hoest, benauwdheid, pijn op de borst, droge keel, moeheid, hoofdpijn en misselijkheid voor kunnen komen.

Een van de belangrijkste factoren die de grootte van de respons bepalen is het ademminuutvolume (V_E), dat proportioneel toeneemt met de toename van de geleverde arbeid. Een verhoging van V_E resulteert in toename van frekwentie

en diepte van de ademhaling. Daardoor neemt niet alleen de hoeveelheid geïnhaleerd ozon toe, maar tevens dringt ozon dieper door naar de periferie van de long. Dit is voor ozon het meest gevoelige gebied waar volgens dosimetrie-modellen de ozon-absorptie maximaal is (Miller et al., 1985). Deze overwegingen gelden des te sterker bij $V_E > 35 \text{ l.min}^{-1}$, omdat dan wordt overgegaan van neus- naar neus- en mondademhaling (volwassenen).

Indien een bescheiden lichamelijke inspanning wordt geleverd ($V_E = 30 - 50 \text{ l.min}^{-1}$) wordt een afname in FEV en FEF waargenomen vanaf $600 \mu\text{g.m}^{-3}$. Blootstelling aan $240 \mu\text{g.m}^{-3}$ gedurende 2 uur bij een zware intermitterende inspanning ($V_E = 65 \text{ l.min}^{-1}$) veroorzaakt respiratoire symptomen en afname in FEV en FEF. Een 1 uur durende blootstelling aan $360 \mu\text{g.m}^{-3}$ tijdens een continue zeer zware lichamelijke inspanning ($V_E = 80-90 \text{ l.min}^{-1}$) veroorzaakt dezelfde effecten.

De luchtwegweerstand (R_{aw}) wordt beïnvloed vanaf $1000 \mu\text{g.m}^{-3}$ bij zware lichamelijke inspanning. Toename van ademhalingsfrequentie (r_f) en afname van het "tidal volume" (V_t) worden waargenomen bij $400-480 \mu\text{g.m}^{-3}$ bij een continue zware lichamelijke inspanning. Een toename van het residuele volume (RV) wordt gerapporteerd bij $1500 \mu\text{g.m}^{-3}$ maar niet bij $1000 \mu\text{g.m}^{-3}$, zelfs niet bij zware lichamelijke inspanning. Afname van de totale longcapaciteit (TLC) en de inspiratoire capaciteit (IC) wordt waargenomen bij expositie aan $1000 \mu\text{g.m}^{-3}$ bij bescheiden lichamelijke inspanning.

De groep "gemiddelde longfunctie-afname" kan met enige mate van nauwkeurigheid worden voorspeld uit de dosis: het product van ozon-concentratie, V_E en duur van de expositie (Silverman et al., 1976). De relatieve bijdrage van deze variabelen aan het effect is het grootst voor de ozon-concentratie, gevolgd door het V_E en de blootstellingstijd. Weging van deze factoren is nog niet mogelijk. Bovendien zouden deze effect-voorspellende vergelijkingen slechts voor groepsgemiddelde veranderingen gelden en niet voor de individuele respons op ozon. Deze varieert zeer sterk tot 4x de grootte

van het gemiddelde effect, doch is per individu zeer goed reproduceerbaar. Op basis van waarnemingen in de VS zou 5-15% van de bevolking bestaan uit deze zg. "responders": mensen, die sterker op een blootstelling aan ozon reageren dan de gemiddelde mens, zonder aanwijsbaar voor ozon gepredispo-neerd te zijn.

Naast duidelijke veranderingen in longfunctie veroorzaakt $600 \mu\text{g.m}^{-3}$ een toename van de niet-specifieke bronchiolaire reactiviteit; $400 \mu\text{g.m}^{-3}$ zou bij lichte intermitterende lichamelijke inspanning geen effect hebben. Astmatici en personen met een niet-specifieke obstructieve longziekte zijn onder gecontroleerde omstandigheden weinig of niet gevoeliger dan "normale" proefpersonen. De door onderzoekers gestelde beperkingen aan de proefgroe-pen en aan de expositie-omstandigheden beperken vooralsnog een definitief oordeel omtrent hun eventuele (extra) gevoeligheid voor ozon.

Er bestaan aanwijzingen dat het vermogen inspanning te leveren wordt aangetast door ozon-expositie. Resultaten van expositie bij 70-75% van het maximale inspanningsniveau tonen aan dat het gevoel van onbehagen dat gepaard gaat met een maximale ventilatie een belangrijke factor vormt voor het ontstaan van dit fenomeen.

Geen eenduidige cytogenetische en functionele veranderingen werden waarge-nomen in circulerende cellen (bloed, lymfe) van personen blootgesteld aan $800-1200 \mu\text{g.m}^{-3}$. Het lijkt daarom onwaarschijnlijk dat chromosoom- en chro-matide-afwijkingen zullen optreden bij lagere concentraties. Weinig gege-vens zijn beschikbaar omtrent biochemische veranderingen in erythrocyten en serum. De fysiologische betekenis van deze effecten is vooralsnog onduide-lijk.

5.1.4. Expositie-respons relaties

De respons van een individu wordt voornamelijk bepaald door de ozon-concen-tratie, expositietijd in uren per dag, de duur van de expositie in dagen,

de geleverde inspanning en de intrinsieke gevoeligheid. Omtrent de relatieve bijdrage aan het effect van alle genoemde factoren zijn weinig kwantitatieve gegevens beschikbaar. Wel kunnen op basis van resultaten verkregen uit zowel proefdieronderzoek als epidemiologisch- en klinisch onderzoek enkele relevante kwalitatieve expositie-respons-relaties worden aangegeven.

legenda tabel 5.6.:

a) intermitterende inspanning van .. liter/min; tenzij anders vermeld, 15 min. inspanning gevolgd door 15 min. rust.

II (..) = intermitterende inspanning resulterend in ademminuutvolume van .. liter

R = rust

CI = continue inspanning resulterend in ademminuutvolume van .. liter

Tabel 5.6. Effecten van ozon op de mens, klinisch onderzoek (EPA, 1984)

Concen- tratie ₃ ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Expositie- duur	Niveau van inspanning	Waargenomen effect(en)	Aantal en geslacht	Referentie
<u>Gezonde proefpersonen tijdens rust</u>					
640	2h	R	Verhoging van " R_{aw} " na acetylcholine-provocatie; subjectieve symptomen in 3/14 bij 640 $\mu\text{g.m}^{-3}$ en 8/14 bij 2000 $\mu\text{g.m}^{-3}$	13 1	König et al., 1980
2000					
1000	2h	R(10)	Afname van "FEV" en "FEF"	40 (4 groepen)	Folinsbee et al., 1978
1000	2h	R(8)	Afname van "FEV" en "FEF"	8	Horvath et al., 1978
1500				7	
<u>Gezonde volwassenen die inspanning leveren</u>					
240			Aanwijzing voor " r_{f} " afname van "FEV" en "FEF" bij 240 $\mu\text{g.m}^{-3}$ met grotere afname bij $\geq 360 \mu\text{g.m}^{-3}$. " r_{f} " en " R_{aw} " verhoogd en " V_{t} " afgenomen bij $\geq 480 \mu\text{g.m}^{-3}$; hoesten bij alle concentraties; pijn en kortademigheid bij $\geq 480 \mu\text{g.m}^{-3}$	135 (6 groepen)	McDonnell et al., 1985a
360					
480	2,5h	II(65)	Geringe afname van "FEV" bij 320 $\mu\text{g.m}^{-3}$ met grotere afname bij $\geq 480 \mu\text{g.m}^{-3}$; toename van respiratoire symptomen bij $\geq 320 \mu\text{g.m}^{-3}$	42 8	Avol et al., 1983
600					
800					
320	1h	CI(57)	Individuele respons op O_3 was zeer goed reproduceerbaar; grote verschillen tussen proefpersonen door verschil in intrinsieke gevoeligheid voor O_3	32	McDonnell et al., 1985a
480					
640					
360	1h	II(77,5)	Afname van "FEV" en "FEF" bij II en CI; subjectieve symptomen nemen toe met O_3 -concentratie en kunnen prestaties beïnvloeden; " r_{f} " verhoogd en " V_{t} " verlaagd bij CI	10 (lange afstands-lopers)	Adams en Schelegle, 1983
400					
700	(mondstuk)	CI(77,5)			
400	2h	II	Herhaalde dagelijkse expositie aan 400 $\mu\text{g.m}^{-3}$ heeft geen invloed op respons na hogere concentraties; grote variatie in respons tussen proefpersonen; zeer goed reproduceerbare individuele respons	8 13	Gliner et al., 1983
840					
1000		(30 voor 18 voor			
400	2h	II(68)	Grote variatie in respons tussen proefpersonen; statistisch significante concentratie-respons en expositie-respons voor longfunctie en respiratoire symptomen	20	Kulle et al., 1985
500					
420	1h	CI(81)	Afname van "FEV" en "FEF"; subjectieve symptomen kunnen invloed hebben gehad op prestatie	6 1 (wielrenners)	Folinsbee et al., 1984
600	2h	R(10)	Afname van "FEV" en "FEF"; grootte van de verandering is afhankelijk van O_3 -concentratie en V_{E} . "TLC" en "IC" nam af met II(50, 67); geen verandering van " R_{aw} " of "RV". Geen statistisch significante veranderingen bij 200 $\mu\text{g.m}^{-3}$	40 (4 groepen)	Folinsbee et al., 1978
1000		II(31, 50,67)			
740	2h	R(11)	Goede correlatie tussen dosis (concentratie x V_{E}) en afname van "FEV" en	20 8	Silverman et al., 1976
1000		II(29)			

Tabel 5.6. Vervolg

1500			"FEF".	(6 groepen)	
800	2h	II(2xR)	"R" nam toe na histamineprovocatie; ^{aw} geen veranderingen werden waargenomen bij 400 µg.m ⁻³	12 7	Dimeo et al., 1981
800	3h/dag 5 dagen	II(4-5xR)	Afname van "FEV" en "R" was het grootst op de 2e van 5 expositiedagen; afname van de respons was het grootst op dag 4	(3 groepen) 10 4	Farrel et al., 1979
800	3h/dag 5 dagen	II(4-5xR)	Afname van "FEV" maximaal op de 2e dag van 5 expositiedagen; afname van respons op dag 5, deze hield nog 4-7 dagen aan. Toename van bronchoreactiviteit na meta-cholineprovocatie op de eerste 3 dagen; afname van de respons op de 4e en 5e dag, deze houdt meer dan 7 dagen aan.	13 11 (2 groepen)	Kulle et al., 1982b
840	2h/dag 5dagen	II(30)	Afname van "FEV" en "FEF" maximaal op de 2e van de 5 expositiedagen; afname van de respons op dag 5, deze hield 14 dagen aan met aanzienlijke variatie tussen proefpersonen.	24	Horvath et al., 1981
940	2h/dag 4 dagen	II(3xR)	Afname van "FEV" en "FEF" maximaal op de 2e van de 4 expositiedagen; afname van de respons op dag 4, deze hield 4 dagen aan.	8 3	Linn et al., 1982b
1000	6h	II(44) (2x15 min)	Geringe afname van "FEV" en "R" ^{aw}	19 1	Kerr et al., 1975
1200	2h (via mond)	II(2xR)	"R" nam toe in 7 niet-atopische proefpersonen na provocatie met histamine en metacholine en in 9 atopische proefpersonen met histamine	11 5	Holtzman et al., 1979
1500	2h	II(2xR)	Afname van een aantal longfunctieparameters (20-55%); "RV" toegenomen	12	Hazucha et al., 1973
<u>Gezonde kinderen die inspanning leveren</u>					
240	2,5h	II(39)	Geringe afname van "FEV", deze hield 24h aan. Geen subjectieve symptomen	23 (8-11 jaar)	McDonnell et al., 1985b,c
<u>Volwassen astmatici</u>					
400	2h	II(2xR)	Geen statistisch significante longfunctie-veranderingen. Geringe veranderingen in bloedbiochemie. Toename van symptomen	20 2	Linn et al., 1978
500	2h	R	Geen statistisch significante longfunctie-veranderingen	5 12	Silverman, 1979
<u>Adolescente astmatici</u>					
240	1h (mondstuk)	R	Geen statistisch significante longfunctie-veranderingen: geen symptomen	4 6 (11-18 j.)	Koenig et al., 1985
<u>Personen met niet specifieke obstructieve longziekte</u>					
240	1h	II (variabel)	Geen statistisch significante veranderingen van "FEV" en "FEF"; geen symptomen, afname van arteriële zuurstofverzadiging leveren van inspanning	18 7	Linn et al., 1982a
360 500	1h (variabel)	II	Geen statistisch significante veranderingen van "FEV" en "FEF"; geen symptomen. Groep gemiddelde arteriële zuurstofverzadiging was niet beïnvloed door O ₃ -expositie	15 13	Linn et al., 1983
400 600	2h 7,5 min/30 min	II(28)	geen statistisch significante longfunctie veranderingen of symptomen. Afname arteriële zuurstofverzadiging bij 400 µg.m ⁻³	13	Solic et al., 1982 Kehrl et al., 1985
820	3h	II(4-4xR)	Geringe afname van "FVC" en "FEV" _{3,0}	17	Kulle et al., 1984

Eenmalige expositie

Voor een eenmalige, enkele uren (1-3 uur) durende blootstelling lijkt de respons vooral te worden bepaald door de ozon-concentratie, het ademminuutvolume en de expositietijd. Statistisch significante longfunctie-veranderingen en symptomen (FEF en FEV) zijn waargenomen bij blootstelling van gezonde proefpersonen aan $240 \mu\text{g.m}^{-3}$ tijdens het leveren van een zware inspanning. Voorlopige resultaten van expositie van vrijwilligers aan $240 \mu\text{g.m}^{-3}$ gedurende 7 uur bij het leveren van een bescheiden lichamelijke inspanning wijzen op veranderingen van de longfunctie, welke tot 4x sterker zijn dan de effecten van een 2 uur durende expositie aan dezelfde concentratie bij het leveren van een zware lichamelijke inspanning (Horstman en Folinsbee, 1986; Miller 1987).

Aangenomen wordt dat bij toename van de expositietijd meer effect kan worden waargenomen. Uit epidemiologisch- en veldonderzoek zijn statistisch significante effecten en symptomen gerapporteerd vanaf $160 \mu\text{g.m}^{-3}$ bij langere (dan 2 uur) blootstellingstijden (zie 5.1.3.). Ook uit gegevens verkregen uit proefdieronderzoek blijkt de belangrijke positieve invloed van de expositietijd op de grootte van het effect (Rombout et al., 1986a; Van Bree et al., 1986).

Expositie gedurende enkele dagen

Indien proefpersonen enkele dagen achtereenvolgende enkele uren per dag worden blootgesteld aan dezelfde ozonconcentratie, treedt op de tweede expositiedag de maximale longfunctie-verandering op. Daar het meeste onderzoek betrekking heeft op eenmalige expositie gedurende enkele uren en er onder deze omstandigheden kennelijk geen maximale respons bereikt wordt, dient bij de risico-evaluatie met deze bevinding rekening te worden gehouden. Na de 2e expositie-dag neemt de respons voor de meeste proefpersonen geleidelijk af, doch blijft waarneembaar. Deze schijnbare adaptatie (wel-

licht is het beter te spreken van verminderde reactie) wordt waargenomen na blootstelling gedurende 3 achtereenvolgende dagen en houdt niet meer dan 7 dagen aan. Bij sommige, voor ozon gevoelige personen wordt de verminderde reactie niet waargenomen. Algemeen wordt aangenomen dat de bedoelde "adaptatie" een ongewenst effect is.

Chronische expositie

Uit epidemiologisch onderzoek blijkt geen eenduidig verband tussen chronische expositie aan ozon en een verhoging van morbiditeit c.q. mortaliteit. Uit dierexperimenteel onderzoek is bekend dat verlenging van de expositieduur de kans op irreversible structurele longveranderingen vergroot. Hoewel ozon zwak mutageen is en chronische blootstelling van muizen een verhoogde tumorincidentie lijkt te veroorzaken, wordt aan ozon vooralsnog geen carcinogene of cocarcinogene eigenschappen toegekend. Het effect van chronische intermitterende expositie (perioden van expositie aan ozon gevolgd door perioden van expositie aan schone lucht) lijkt meer structurele longveranderingen en fysiologische effecten te veroorzaken dan een continue expositie aan dezelfde concentratie (Tyler et al., 1987).

Gecombineerde expositie

Indien proefpersonen worden blootgesteld aan mengsels van ozon met stikstofdioxide, zwavelzuur-aerosol of koolmonoxide in verhoudingen die relevant zijn voor buitenluchtomstandigheden, wordt de gemeten longfunctieverandering gedomineerd door het effect veroorzaakt door ozon. Er bestaan aanwijzingen dat expositie aan een mengsel van ozon en zwaveldioxide additieve en wellicht synergistische effecten veroorzaakt.

Voorstel voor een advieswaarde

Uit gegevens verkregen uit kortdurend (1-3 uur) onderzoek onder gecontroleerde omstandigheden en uit resultaten verkregen uit veldonderzoek blijkt dat een ozonconcentratie van $240 \mu\text{g.m}^{-3}$ geringe, doch statistisch signifi-

cante longfunctie-veranderingen en symptomen veroorzaakt in gezonde, inspanning leverende proefpersonen. Deze effecten kunnen als ongewenst worden beschouwd. Bij langer durende expositie (8 uur per dag) worden bij gevoelige groepen effecten waarneembaar vanaf $160 \mu\text{g.m}^{-3}$. Gegevens verkregen uit epidemiologisch- en proefdieronderzoek zijn onvoldoende om een effectgrenswaarde voor chronische ozon-expositie te kunnen aangeven.

De volgende overwegingen dragen bij aan de noodzaak een veiligheidsfactor toe te passen bij de afleiding van een voorstel voor een advieswaarde en beïnvloeden de grootte van die factor:

- Er bestaan groepen in de bevolking met een verhoogd risico m.b.t. blootstelling aan ozon, te weten: (a) mensen met respiratoire aandoeningen (astma, CARA), (b) personen die veel sterker op ozon reageren dan gemiddeld ("responders") en (c) personen die buitenshuis een zware lichamelijke inspanning leveren, resulterend in een sterk verhoogd ademminuut-volume.
- Respiratoire effecten kunnen worden versterkt door combinaties van ozon met andere luchtverontreinigende stoffen.
- Vermindering van respons tijdens herhaalde of chronische blootstelling resulteert na een aanvankelijke afname van de geïnhaleerde hoeveelheid ozon in een toename van de dosis en kan daardoor ernstiger effecten veroorzaken.
- Het is niet bekend of er in de mens naast fysiologische veranderingen effecten van een ernstiger aard worden veroorzaakt door ozon-expositie.
- Herhaalde of chronische ozon-expositie van proefdieren veroorzaakt structurele longschade.
- Ozon-expositie verhoogt de gevoeligheid voor expiratoire infecties van proefdieren.

Omdat kortdurend (1-3 uur) onderzoek met mensen de belangrijkste basis vormt voor de hoogte van een advieswaarde, wordt voorgesteld een maximale 1 uur gemiddelde waarde als advieswaarde te continueren. Tevens wordt dan internationale vergelijking met advieswaarden in andere landen mogelijk. Uitgaande van een ongewenst effect bij $240 \mu\text{g.m}^{-3}$ en toepassing van een (arbitraire) veiligheidsfactor 1,5 (volgens uitspraak van een groep deskundigen [WHO, Bilthoven, 1985] zou voor ozon een factor groter dan 1 en kleiner dan 2 kunnen worden gehanteerd), wordt de maximale 1-uur gemiddelde

advieswaarde bepaald op $160 \mu\text{g.m}^{-3}$.

Overwegende dat (a) longfunctie-afname sterk afhankelijk is van de expositietijd, (b) dat het mogelijke risico van langer durende expositie ernstiger kan blijken te zijn dan het risico m.b.t. kortdurende expositie (Rombout, 1986a; Costa et al., 1987) en (c) dat er geen vaste relatie lijkt te bestaan tussen middelingstijden met verschillende duur, lijkt het voor de hand te liggen tevens een advieswaarde met een langere middelingstijd voor te stellen. Hierdoor wordt bescherming geboden in die situaties waar de 1-uur gemiddelde advieswaarde niet wordt overschreden, doch waar langdurige (8-12 uur) blootstelling (Erisman, 1987) aan ozon-concentraties, welke de 1-uur gemiddelde advieswaarde benaderen, mogelijk is. Een advieswaarde met een middelingstijd van 8 uur lijkt voor dit doel geschikt te zijn (Rombout et al., 1986b). Teneinde met deze waarde extra bescherming te kunnen bieden t.o.v. een 1-uur waarde, dient een veiligheidsfactor te worden ingevoerd welke tenminste kleiner is dan de op fenomenologische basis bepaalde verhouding gemiddelde maximale 8-uur en 1-uur waarde. Voorlopige analyse van de getallen maakt waarschijnlijk dat deze factor kleiner dan 0,8 dient te zijn. Indien gekozen wordt voor 0,7 zal het voorstel voor de maximale 8-uur gemiddelde advieswaarde voor ozon liggen op $110 \mu\text{g.m}^{-3}$ ($0,7 \times 160 \mu\text{g.m}^{-3}$). (Nader onderzoek kan resulteren in een lagere waarde van deze factor daar effecten na langere expositie mogelijk ernstiger en van een andere aard kunnen blijken te zijn dan de effecten na acute expositie). Eenzelfde waarde wordt berekend door het niveau waarop effecten in epidemiologisch onderzoek waarneembaar zijn ($160 \mu\text{g.m}^{-3}$) te delen door een veiligheidsfactor 1,5. Deze advieswaarde verkleint tevens de kans op ongewenste herhaalde ozon expositie (Erisman, 1987).

Ofschoon recente (her)evaluaties van epidemiologisch onderzoek mogelijk wijzen op een toename van het effect na ozon-expositie gedurende enkele achtereenvolgende dagen (Liroy et al., 1985; Bates, 1987), zijn er nog

onvoldoende gegevens beschikbaar met betrekking tot een beoordeling van de risico's van herhaalde en/of langdurige expositie aan ozon. Derhalve kan geen toelaatbare overschrijdingskans van genoemde advieswaarden worden aangegeven, noch een advieswaarde met een middelingstijd van b.v. een week, maand, zomerseizoen of jaar worden voorgesteld.

5.2. EFFECTEN OP LAND- EN TUINBOUW, BOSBOUW EN VEETEELT

5.2.1. Land- en tuinbouw

Gewassen nemen ozon via de bladeren rechtstreeks door middel van diffusie uit de atmosfeer op. Eenmaal opgenomen kunnen diverse negatieve effecten optreden, zoals veranderingen in stikstof- en koolhydraatmetabolisme, reductie van fotosynthese, groei en opbrengst, stimulering van de ademhaling, zichtbare beschadiging e.d.. Vanuit landbouwkundig gezichtspunt zijn vooral vermindering van groei en opbrengst als negatieve effecten te beschouwen, alsook zichtbare symptomen (zoals bladbeschadiging) indien de economische waarde van de gewassen (mede) wordt bepaald door het uiterlijk. Zichtbare symptomen vormen geen betrouwbare graadmeter voor het optreden van groei- en opbrengstreducties (Jacobson, 1982); productieverlies kan optreden zonder zichtbare beschadiging aan de planten en omgekeerd.

Schade door kortdurende blootstelling

Kortdurende blootstellingen aan hoge ozon-concentraties resulteren voornamelijk in zichtbare bladbeschadiging, nl. bladnecrose (afsterving) in aan de bovenzijde van de bladeren liggende cellen. In het algemeen is er sprake van een steile concentratie-effect relatie: de intensiteit van het effect neemt zeer snel met het ozon-niveau toe. Heck en Brandt (1977) hebben voor de verschillende gevoeligheids categorieën van planten concentratieniveaus en blootstellingsduur berekend waardoor 5% bladbeschadiging wordt veroor-

zaakt (tabel 5.7.). Als voorbeeld van een concentratie-effect relatie voor één plantesoort, voor één set van condities en voor wat langere blootstellingsperioden worden in tabel 5.8. de resultaten voor tabak Bel W₃ weergegeven. Deze plant wordt beschouwd als de meest gevoelige plantesoort voor ozon, hoewel onder laboratoriumomstandigheden sommige soorten zoals boon (Tonneijck, 1984) en populier, sterker op ozon kunnen reageren. Duidelijk blijkt dat de hoogte van de concentratie een grotere invloed op de intensiteit van beschadiging heeft dan de blootstellingsduur.

Tabel 5.7. Ozon-concentraties ($\mu\text{g.m}^{-3}$) waardoor 5% bladbeschadiging wordt veroorzaakt op planten van verschillende gevoeligheidsklassen onder omstandigheden van optimale gevoeligheid (Heck en Brandt, 1977)

Blootstellingsduur (uur)	Gevoeligheidsklasse		
	Gevoelig	Matig gevoelig	Ongevoelig
0,5	400	600	1000
1,0	200	400	600
2,0	140	300	500
4,0	100	240	460
8,0	60	200	400

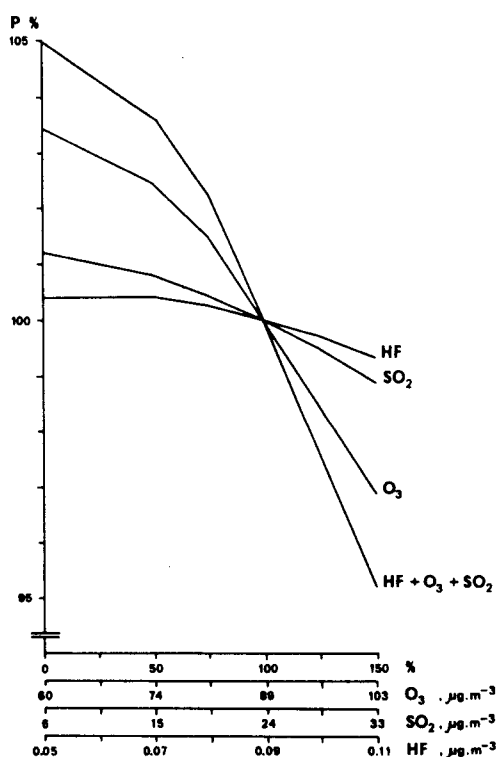
Tabel 5.8. Ozon-concentraties ($\mu\text{g.m}^{-3}$) in relatie tot het percentage bladbeschadiging bij tabak (Bel W₃) en blootstellingsduur (Tonneijck, 1984)

Blootstellingsduur (dag: 8 uur per dag) in dagen	Bladbeschadiging (%)			
	1	5	10	50
1	108	212	288	708
2	66	130	177	434
3	50	98	133	327
4	41	80	109	267
5	35	68	93	228
6	31	60	82	201
7	27	54	73	178

De in tabel 5.8. gepresenteerde experimentele gegevens komen goed overeen met waarnemingen in de praktijk van het Nationaal Meetnet voor Luchtverontreiniging (Tonneijck, 1987).

Schade door langdurende blootstelling

Naast zichtbare symptomen als chlorose (vergeling) en verbleking treden als gevolg van langdurende blootstelling aan lagere concentraties groeiremming en opbrengstvermindering op. Van der Eerden et al. (1986) schatten de totale oogstreductie van de gewasteelt in Nederland door luchtverontreiniging in 1983 op 5%. Ozon is in relatie tot de gewasproductie de belangrijkste luchtverontreinigingscomponent met een aandeel in de reductie van bijna 70% (figuur 5.1.).



Figuur 5.1. Opbrengstvolume (P) van Nederlandse gewassen bij diverse niveaus van luchtverontreiniging (Van der Eerden et al., 1986)

Voor een aantal specifieke gewassen, die als gevoelig kunnen worden gekarakteriseerd, zijn concentratie-effect relaties vastgesteld (tabel 5.9.). Als maat voor blootstelling is een groeiseizoensgemiddelde concentratie gehanteerd op basis van 7-uurs dagwaarden (10.00-17.00 uur), met een groeiseizoen van mei tot en met september. Voor de ozon-gevoelige gewassen geldt hierbij een effectgrenswaarde van $60 \mu\text{g ozon.m}^{-3}$, terwijl voor de matig gevoelige en ongevoelige gewassen drempelwaarden van 80 respectievelijk $100 \mu\text{g.m}^{-3}$ worden aangehouden.

Tabel 5.9. Percentage oogstreductie voor een aantal gewassen in relatie tot de ozon-concentratie ($\mu\text{g.m}^{-3}$) (Linzon et al., 1984)

Gewas	Concentratie					
	70	80	90	100	110	120
Boon	3,3	6,3	9,3	12,3	15,3	18,3
Aardappel, mais, ui, sla, spinazie	2,3	4,3	6,3	8,3	10,3	12,3
Tomaat, komkommer	1,1	2,3	3,6	4,8	6,1	7,3
Tarwe	0,3	1,0	1,8	2,5	3,3	4,0
Gem. gevoelig gewas	1,9	3,6	5,3	7,0	8,7	10,4
Gem. matig gevoelig gewas	0,0	0,2	1,9	3,6	5,3	7,0

Op grond van de concentratiegegevens van 1983 zijn de oogstreducties berekend, zowel per gewasgroep (tabel 5.10.) als per provincie (tabel 5.11.). Het jaar 1983 wordt met betrekking tot de ozon-belasting representatief geacht voor de periode 1980-1985.

Tabel 5.10. Percentage oogstreductie voor gewasgroepen ten gevolge van de ozonbelasting in 1983 (Van der Eerden et al., 1986)

Gewasgroep	Oogstreductie (%)	Gewasgroep	Oogstreductie (%)
Fruit	0,0	Groenten(glas)	3,1
Bloemkwekerij	0,0	Groenten	4,4
Boomkwekerij	0,0	Potplanten(glas)	4,6
Bloembollen	0,0	Voedergewassen	6,2
Graszaad	1,6	Aardappelen	6,3
Grasland	1,6	Snijbloemen(glas)	6,3
Granen	1,7	Peulvruchten	6,6

Tabel 5.11. Percentage oogstreductie per provincie ten gevolge van de ozonbelasting in 1983 (Van der Eerden et al., 1986)

Provincie	Oogstreductie (%)	Provincie	Oogstreductie (%)
Friesland	1,7	Gelderland	3,5
Noord-Holland	1,8	Groningen	3,5
Limburg	2,2	Drenthe	3,8
Overijssel	2,7	Zeeland	3,9
Utrecht	2,7	IJsselmeerpolders	4,2
Noord-Brabant	2,9	Zuid-Holland	4,7

Bij de teelten van peulvruchten, aardappelen, snijbloemen en voedergewassen zijn de oogstreducties hoog. Groenten en potplanten hebben in iets mindere mate van ozon te lijden. Het percentage oogstreductie is het hoogst in Zuid-Holland, hoofdzakelijk veroorzaakt door het hoge produktieaandeel dat geleverd wordt door de glastuinbouw en de volle gronds groenteteelten. Hoewel ozon niveaus in kassen lager zijn dan in de buitenlucht, is bij de berekeningen hiervoor niet gecorrigeerd. Recent is nl. duidelijk geworden dat de omgevingscondities in kassen de planten gevoeliger voor ozon maken dan de condities buiten (hoge luchtvochtigheid, geen watertekort e.d.). Door luchtverontreiniging veroorzaakte oogstreducties kunnen omgerekend worden in economische schade, welke vooral door consumenten wordt onderhouden. In 1983 bedroeg de door ozon veroorzaakte economische schade voor de consument 457 miljoen gulden (zie 8.1.2.).

Interacties met andere factoren

Klimaatsfactoren, andere luchtverontreinigingen en pathogenen kunnen van invloed zijn op de gevoeligheid van planten voor ozon; omgekeerd kan ozon de reactie van planten op deze factoren beïnvloeden.

De rol van verschillende klimaatsfactoren op de reactie van gewassen op ozon is moeilijk aan te geven. Het probleem is dat klimaatomstandigheden tijdens kortdurende blootstellingen aan hoge ozonconcentraties in de praktijk anders zijn dan die gedurende langdurende blootstellingen aan lagere

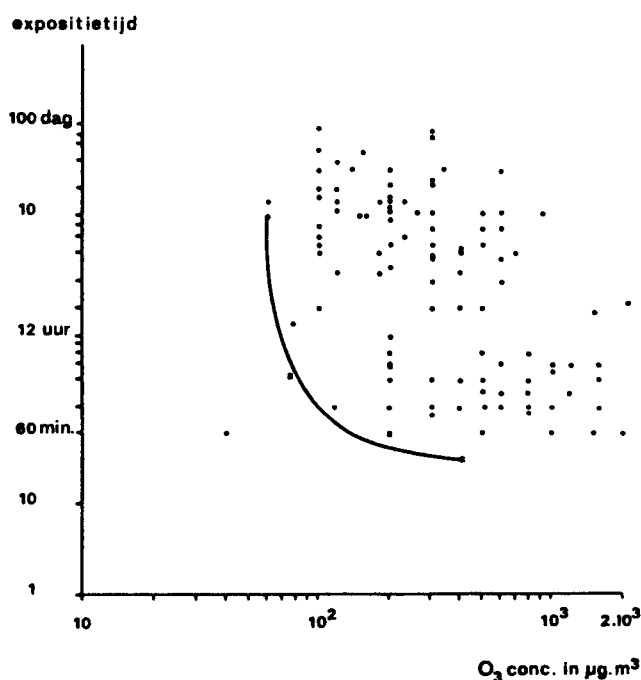
concentraties. In het algemeen kan gesteld worden dat in perioden met hoge ozonconcentraties factoren als hoge lichtintensiteit, hoge temperatuur, lage relatieve luchtvochtigheid en een mogelijk watertekort, de gevoeligheid verlagen van gewassen in de volle grond. Dit ligt duidelijk anders voor teelten onder glas, waarbij vooral de luchtvochtigheid hoog blijft.

Verschillende luchtverontreinigingscomponenten kunnen met ozon interfereren bij het veroorzaken van effecten op planten. Zowel zwaveldioxide als stikstofdioxide kan de gevoeligheid van gewassen voor ozon verhogen (Wolting en Mooi, 1984). Combinatie-effecten kunnen reeds optreden bij lage ($54 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) concentraties van zwaveldioxide (Hofstra et al., 1985). Niet alleen kunnen componenten de drempelwaarde voor ozon-beschadiging verlagen, maar ook resulteren in een versnelde toename van de effectintensiteit. Het risico van ozon-houdende mengsels is gelegen in het feit dat meer-dan-additieve effecten zijn waargenomen, welke vooral op lijken te treden bij relatief lage concentraties. Zo toonde Wolting (1986) aan dat mengsels met $60 \mu\text{g}$ ozon $\cdot \text{m}^{-3}$ drastische effecten kunnen veroorzaken. Vanwege de veelheid aan variabelen kunnen echter geen algemene conclusies getrokken worden omtrent de invloed van ozon-houdende mengsels.

Inzake interacties tussen ozon en planteziekten geeft Heagle (1982) een overzicht. Afhankelijk van blootstellingsniveau, pathogeen en gastheer kan ozon zowel een aantasting remmen als stimuleren. Omgekeerd is een plant, eenmaal aangetast door een pathogeen, vaak minder gevoelig voor ozon. De laatste tijd komen er steeds meer berichten over een toename van zwaktepathogenen in land- en tuinbouw. Deze toename wordt mede geweten aan een predispositie-effect van ozon op planten, waardoor deze verzwakt worden en zo meer gevoelig worden voor bepaalde pathogenen.

Effectgrenswaarden

Op basis van informatie over effecten van kort- en langdurende blootstellingen is door Posthumus et al. (1983) een effectgrenslijn geconstrueerd met betrekking tot de invloed van ozon op bladbeschadiging, groei- en opbrengstreductie (figuur 5.2.). Indien blootstellingsniveaus deze grenslijn overschrijden bestaat er een risico dat planten beschadigd worden. Op basis van deze grenslijn zijn effectgrenswaarden afgeleid: waarden, waarboven negatieve effecten kunnen optreden (Posthumus, 1986). Uit deze waarden, vermeld in tabel 5.12., kan de conclusie worden getrokken dat het risico op effect meer wordt bepaald door de concentratie dan door de tijd. De vermelde effectgrenswaarden komen goed overeen met die welke door Jacobson (1977) worden aangegeven.



Figuur 5.2. Effectgrenslijn voor de invloed van ozon op planten (zie tekst) (Posthumus et al., 1983)

Tabel 5.12. Effectgrenswaarden voor ozon voor planten ($\mu\text{g.m}^{-3}$)

Blootstellingsduur	Grenswaarde voor bladbeschadiging of groeireductie
1 uur	200
8 uur	75
100 dagen (groeiseizoen)	60

5.2.2. Bosbouw

De informatie over de effecten van ozon op bomen blijft beperkt tot onderzoeken over vnl. naaldbomen en populieren (Ashmore et al., 1985). Behalve het onderzoek van Mooi (1984) over populier-klonen en het onderzoek aan Pinus strobus (Boyer, 1986) betreft het meestal onderzoek bij vrij hoge concentraties. Het tot nu toe verrichte onderzoek maakt het zeer waarschijnlijk dat er bij de huidige concentraties ozon, zeker in combinatie met andere verontreinigingen, sprake is van ozonschade aan bomen. Het onderzoek is echter niet toereikend om effect-grenswaarden aan te geven.

5.2.3. Veeteelt

Met betrekking tot de aard van de eerst optredende effecten wordt verwezen naar 5.1. Het is onbekend bij welke blootstellingsniveaus effecten optreden zoals produktievermindering, welke uit economisch gezichtspunt als negatief aangemerkt kunnen worden.

5.2.4. Advieswaarden

Voor land- en tuinbouwgewassen geven Guderian et al. (1985) een voorstel voor advieswaarden (tabel 5.13.); bij genoemde concentraties en blootstellingstijden zouden de planten beschermd zijn.

Tabel 5.13. Door Guderian et al. (1985) voorgestelde advieswaarden ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) in vergelijking met de effectgrenswaarden van Posthumus et al. (1983)

Blootstellings- duur (uur)	Guderian et al. (1985)			Posthumus et al. (1983)
	Gevoeligheidsklasse			
	Gevoelig	Matig gevoelig	Ongevoelig	
1	150	350	500	200
2	120	250	400	100
4	100	200	350	80

De genoemde waarden zijn alle afgeleid uit resultaten van vele experimenten met ozon (dus geen ozon-houdende mengsels) onder verschillende condities, en betreffen uitsluitend kortdurende blootstellingen. Daar er geen eenduidige relatie is tussen het optreden van hoge ozonconcentraties gedurende korte tijd en het voorkomen van een verhoogd niveau over langere tijd, is een aparte advieswaarde gewenst voor langdurende blootstelling. Dit is temeer gewenst omdat bladbeschadiging (acuut effect) geen betrouwbare graadmeter is voor het optreden van groei- en opbrengstreducties (chronisch effect). Uit het voorgaande (tabel 5.13.) kan afgeleid worden dat voor chronische blootstelling een effectgrenswaarde van $60 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ wordt aangenomen. Hierbij dient te worden aangetekend dat combinatie-effecten niet in beschouwing zijn genomen en dat het niet bekend is hoe gewassen reageren die langer dan een groeiseizoen aan ozon blootstaan.

Resultaten met een gevoelige plantesoort (tabak Bel W₃) lieten de wenselijkheid zien om ook voor een blootstellingsduur tussen 1-4 uur en een groeiseizoen een advieswaarde te formuleren. Een 8-uurswaarde lijkt hiervoor geschikt.

Op basis van het voorgaande worden in tabel 5.14. twee verschillende advieswaarden gegeven. Onder A worden blootstellingsniveaus genoemd die naar verwachting niet zullen resulteren in negatieve effecten; bij de onder B genoemde niveaus zal rekening gehouden moeten worden met het optreden

van enige effecten van ozon op gevoelige land- en tuinbouwgewassen onder omstandigheden van optimale gevoeligheid.

Tabel 5.14. Advieswaarden ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) ter bescherming van land- en tuinbouwgewassen (zie tekst)

Blootstellingsduur	A	B
1 uur	150	200
8 uur (9-17 uur)	65	75
groeiseizoen (dagdeel: 10-17 uur)	50	60

Voor bosbouw en veeteelt zijn onvoldoende gegevens om een advieswaarde te onderbouwen. Vooralsnog kunnen respectievelijk de advieswaarden zoals afgeleid voor land- en tuinbouw en die voor de mens gehanteerd worden.

5.3. EFFECTEN OP NATUURLIJKE ECOSYSTEMEN

5.3.1. Flora

De effecten van ozon op natuurlijke vegetaties en bossen verschillen in meerdere opzichten van die op land- en tuinbouwgewassen:

- In de land- en tuinbouw is de blootstellingsperiode relatief kort omdat deze beperkt blijft tot één groeiseizoen tussen zaaien of planten en oogsten. In natuurlijke vegetaties is de blootstellingsperiode tenminste gelijk aan de levensduur van de planten, die zich over meerdere jaren kan uitstrekken, maar waarvan het effect in principe ook na de dood van de individuele planten kan doorwerken.
- Land- en tuinbouwgewassen zijn bijna uitsluitend monocultures of, in geval van grasland, eenvoudige vegetaties. De bescherming is derhalve voornamelijk gericht op het niveau van de soort. In natuurlijke vegetaties is de aandacht niet alleen op het soortsniveau gericht, maar tevens op hogere biologische integratieniveaus.
- Als criteria worden met betrekking tot land- en tuinbouwgewassen vooralsnog uitsluitend vanuit economisch gezichtspunt als negatief te beoordelen effecten gehanteerd ter vaststelling van de grenswaarde, te weten zichtbare schade, groeiremming en opbrengstreductie. Vooralsnog bestaat er geen consensus ten aanzien van de te hanteren ecotoxicologische criteria met betrekking tot natuurlijke vegetaties, inclusief bossen. Het is echter plausibel te veronderstellen dat het gebruik van ecotoxicolo-

gische criteria in ieder geval niet tot hogere effectgrenswaarden zal leiden dan dat van economische criteria.

Er is een breed spectrum van reacties van planten op ozon bekend. Wel moet hierbij gemeld worden dat het onderzoek naar de effecten voornamelijk op cultuurgewassen gericht is geweest. Waargenomen reacties betroffen bladbeschadiging, bladveroudering, bladnecrose, groeiremming, groeistimulatie, effecten op de wortel/stengel verhouding, morfologische veranderingen in de structuur, fysiologische reacties en veranderingen in het metabolisme. Voor een overzicht wordt verwezen naar Tingey en Taylor (1982), Guderian (1985) en De Wit (1987).

Deze primaire reacties vormen de basis voor effecten op hogere organisatie-niveaus (Ernst et al., 1985), voor complexe interacties met edafische en klimatologische factoren, alsook voor combinatie-effecten met andere chemische luchtverontreinigingen. Zo heeft ozon invloed op de interactie tussen klaver en zwenkgras bij de strijd om het licht, welke invloed mede wordt bepaald door de beschikbaarheid van water en licht, de omgevingstemperatuur en de grootte en/of groeisnelheid van de planten (Blum et al., 1982; 1983; Cornelius en Markan, 1984). Ook is het bekend dat ozon de ontvankelijkheid van planten voor pathogenen (Kochhar et al., 1982) en/of voor insecten kan bevorderen (Endress en Post, 1985; Jeffords en Endress, 1984). De effecten van een gelijktijdige blootstelling aan meerdere luchtverontreinigende componenten waaronder ozon, is niet eenduidig. Sommigen benadrukken een meer dan additief effect (Prinz, 1983; Guderian, 1985; Chappelka et al., 1985) terwijl anderen geen interactie vonden (Reich en Amundson, 1985). De aard en de ernst waarmee combinatie-effecten optreden hangen ondermeer af van de aard (werkingsmechanisme) van de betrokken componenten, alsmede de concentraties waarin deze voorkomen (Temple en Taylor, 1985; Landolt en Keller, 1985; Prokipcak en Ormrod, 1985; Dueck et al., 1986).

Wanneer bepaalde soorten in een vegetatie nadelig beïnvloed worden door

ozon, al dan niet in combinatie met andere factoren, kan dit als secundaire reactie gevolgen hebben voor andere soorten in de vegetatie en het ecosysteem (Ernst, 1986). Dit geldt zowel voor lage vegetaties als voor bosvegetaties.

Voor bossen is inmiddels bekend dat er inderdaad op grote schaal schade waargenomen wordt. Complexe interacties tussen biotische, edafische, klimatologische en chemische factoren spelen naar alle waarschijnlijkheid een belangrijke rol inzake de achteruitgang van de bossen. Aangenomen wordt dat in verschillende gebieden verschillende oorzaken dominant zijn. De factoren die het meest genoemd worden om de achteruitgang van bos in Europa te verklaren zijn (Hinrichsen, 1986):

- grondverzuring/aluminiumtoxiciteit
- luchtverontreinigende gassen: ozon en zwaveldioxide
- magnesiumdeficiëntie
- overmatige toevoer van voedingsstoffen (stikstof)

In Nederland is de overmatige N-depositie een belangrijke factor (Van Breemen et al., 1982), die de voedingsbalans in het ecosysteem kan verstoren. Andere factoren, zoals zure regen en ozon, kunnen naast hun directe effect op de fotosynthese ook op deze verhoudingen invloed uitoefenen (Guderian, 1985; Arndt et al., 1982). Samen kan dit leiden tot een verzwakt bos, dat extra gevoelig is voor aantasting door ziekteverwekkers, insecten, droogte, vorst e.d. Door de complexiteit is het thans niet mogelijk aan te geven waar en welk deel van de achteruitgang van de bossen in Nederland veroorzaakt wordt door ozon en, als gevolg daarvan, hoeveel beter de situatie zou zijn bij lagere ozonconcentraties.

5.3.2. Fauna

Er is weinig bekend over de effecten van ozon op fauna.

Voor de zoogdieren wordt verwezen naar de dierexperimentele gegevens vermeld in 5.1. Voor deze groep dieren geldt een verminderde longfunctie als

meest gevoelig criterium. Het is echter niet uit te sluiten dat dit criterium ecologisch gezien als irrelevant te beschouwen is. Secundaire effecten zijn vermoedelijk van groter belang. Hierbij kan gedacht worden aan de gevolgen van kwantitatieve en/of kwalitatieve voedselbeperking, areaalverkleining, habitatswijziging e.d., als resultaat van effecten van ozon op de natuurlijke vegetatie (zie b.v. Ellenburg, 1986a; 1986b).

Met betrekking tot de insecten zijn er diverse studies verricht, welke echter voornamelijk gericht waren op een gewijzigd vraatpatroon bij de insecten, waardoor meer bladbeschadiging bij planten optreedt. Zo wordt het effect van Mexicaanse kevers op sojabonen gerelateerd aan de stijging van het glutathion-gehalte in de bladeren door ozon, wat een stijging van de blad-consumptie door de kevers kan geven (Endress en Post, 1985; Chiment et al., 1986); bij plakkers wordt de voorkeur voor soort voedsel mede bepaald door de effecten van ozon op de plant (Jeffords en Endress, 1984). Mogelijk vormen de vliegende insecten een risico-groep, daar deze groep bloot staat aan relatief verhoogde concentratie in de lucht (zie hoofdstuk 4).

Over vogels zijn zeer weinig gegevens voorhanden. Oriënterende experimenten van Rombout et al. (1987) duiden er op dat vogels tamelijk gevoelig zijn voor ozon, waarbij pulmonaire effecten optreden die verergeren bij inspanning. Het is derhalve niet uitgesloten dat met name bij trekvogels effecten optreden.

5.3.3. Advieswaarden

Voor de natuurlijke vegetatie (inclusief de bossen) wordt, gezien de in 5.3.1. genoemde verschillen met de gewassen in de land- en tuinbouw, vooralsnog de onder A genoemde waarden in tabel 5.14. als advieswaarden voorgesteld. Indien aan deze waarden wordt voldaan leidt dit waarschijnlijk tot een redelijke bescherming van de natuurlijke flora tegen korte termijn

effecten. Het is echter niet zeker dat hiermee tevens afdoende bescherming wordt geboden tegen chronische effecten op vegetaties, incl. bossen. Voorkoming van secundaire effecten bij de wilde fauna is afhankelijk van de bescherming van de vegetatie. De primaire effecten op fauna zullen vermoedelijk grotendeels voorkomen worden bij de voor planten en de mens voorgestelde advieswaarden. Wellicht verdienen in dit opzicht de vliegende insecten en de (trek)vogels nadere aandacht.

5.4. EFFECTEN OP MATERIALEN

5.4.1. Mechanisme en gevoelige materialen

Ozon is een uiterst reactief gas met sterk oxiderende eigenschappen dat gemakkelijk met veel natuurlijke en synthetische organische materialen kan reageren. Vooral organische polymeren met veel dubbele bindingen in de moleculaire structuur zijn gevoelig voor aantasting: blootstelling veroorzaakt afname van treksterkte en elasticiteit van deze materialen. De inwerking van ozon op verzadigde polymeren maakt deze gevoeliger voor foto-oxidatie. In waterige oplossing hydrolyseert ozon onder vorming van het reactieve hydroxyl-radicaal en kan daardoor bijdragen tot de corrosie van metalen (Graedel et al., 1984; Graedel en McGill, 1986).

Aantasting vindt zowel binnenshuis als buitenshuis plaats. Binnenshuis zijn de concentraties echter meestal lager dan buitenshuis (hoofdstuk 4).

De economisch belangrijke en in aanzienlijke hoeveelheden voorkomende materiaalgroepen die gevoelig zijn voor aantasting door ozon zijn elastomeren (rubbers), plastics, textielvezels en -kleurstoffen en vermoedelijk verven (Graedel en McGill, 1986). Veel van de materialen die gevoelig zijn voor ozon zijn dat ook voor andere luchtverontreinigende verbindingen, UV-licht (foto-oxidatie) en hoge temperatuur (thermo-oxidatie).

waarbij de relatieve vochtigheid ook een rol speelt. Ook deze variabelen zullen binnen en buiten vaak systematisch verschillen. Synergistische effecten van ozon met andere spoorverbindingen zijn ook waargenomen, zoals het gecombineerde effect van zwavelwaterstof en ozon op de corrosie van koper (Graedel et al., 1984). Door de gelijktijdige interactie van al deze factoren is het dikwijls moeilijk het aandeel van ozon in de aantasting te bepalen.

5.4.2. Effecten en dosis-effect-relaties

Elastomeren

De belangrijkste artikelen waarin elastomeren worden gebruikt zijn: auto- en fietsbanden, stootkussens, transportbanden, aandrijfriemen, voeg- en afdichtingsstrips, dakbedekking, slangen en elektrische isolatie. Het gevoeligst voor aantasting zijn onverzadigde rubbers (isopreen, butadien, styreenbutadien en acrylonitrilbutadien). Deze rubbers vinden hun belangrijkste toepassing in banden.

Aangezien elastomeren vooral door ozon worden aangetast wanneer zij onder spanning staan zijn banden het meest kwetsbaar, vooral de autobanden die gedurende hun gehele levensduur aan het buitenmilieu zijn blootgesteld (MacCarthy et al., 1981). Autobanden vormen ook vanuit economisch standpunt gezien een belangrijke groep materialen (grote hoeveelheid en hoge kostprijs). Voor veel andere produkten geldt bovendien dat de frekwentie van vervanging als gevolg van slijtage door gebruik zodanig hoog is dat aantasting door ozon onbelangrijk is.

Vanwege de gevoeligheid van rubber voor de aantasting door ozon worden speciale rubberformuleringen gebruikt en anti-ozonanten toegevoegd. Het gehalte ervan is afgestemd op een verwachte levensduur van 5 à 6 jaar bij een gemiddelde ozonconcentratie van $100 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (McCarthy et al., 1981). De

levensduur van autobanden zal thans dan ook voornamelijk bepaald worden door slijtage van het loopvlak (3 à 4 jaar bij 15000 km per jaar).

Plastics

De belangrijkste polymeren voor technische toepassingen zijn: poly-olefinen (poly-etheen, polypropeen), polyvinylchloride (PVC), poly-acrylonitril en poly-amiden (nylon). Het toenemende gebruik ter vervanging van metalen heeft de nadruk gelegd op de duurzaamheid van deze materialen in het buitenmilieu.

Het effect van ozon (reactie met plastics en beïnvloeding foto-oxidatie) komt overeen met dat op elastomeren, maar beperkt zich meer tot het oppervlak (Razumovskii en Zaikov, 1983). Kwantitatieve schadefuncties voor plastics zijn tot nu toe niet opgesteld. Het lijkt onwaarschijnlijk dat kunststoffen voortijdig moeten worden vervangen ten gevolge van aantasting door ozon. Polymeren worden als geen ander materiaal specifiek voor hun toepassing ontworpen en daarbij zodanig geformuleerd dat veroudering door omgevingsfactoren en luchtverontreiniging minimaal is.

Textielvezels en textielkleurstoffen

Textielprodukten worden zowel van natuurlijke als synthetische vezels gemaakt. In beide groepen komen vezels voor die gevoelig zijn voor aantasting door ozon. In volgorde van afnemende gevoeligheid zijn dat: katoen, cellulose-acetaat, nylon, acryl en polyester. De effecten zijn vooral groot bij hoge relatieve vochtigheid en leiden in het algemeen tot het verval van mechanische eigenschappen door depolymerisatie en hydrolyse. De expositie van textiel vindt in belangrijke mate binnenshuis plaats waar zowel ozonconcentraties als relatieve vochtigheid lager zijn dan buiten. De levensduur wordt voornamelijk bepaald door modetrends, slijtage en inwerking van licht en vocht, en is zo laag dat significante schade door luchtverontreiniging zelden ontstaat. In iets mindere mate zal dat gelden voor artikelen

met een langere gebruiksduur zoals gordijnen en vloerbedekking (zie ook cultuurgoederen).

Artikelen als vlaggen, tent en zeildoek, stoffering in auto's en touwwerk zijn overwegend aan de buitenlucht blootgesteld. Voor deze produkten wordt meestal bescherming gevonden door impregneren met acryl- en vinylharsen. Sommige typen textielkleurstoffen, vooral die van het anthrachinon-type worden door ozon aangetast waardoor ze verbleken (Haylock en Rush, 1978). Dit probleem is echter in belangrijke mate opgelost door toepassing van resistentere kleurstoffen/vezel-combinaties.

Verf

De aantasting of verwerking van verflagen wordt grotendeels veroorzaakt door de gecombineerde inwerking van vocht, zuurstof, ozon en ultraviolette straling (Spence en Haynie, 1974). Ozon tast vooral het polymere bindmiddel aan. Laboratorium- en veldstudies hebben slechts geringe bijdragen van ozon aan de erosie van de verflaag aangetoond (Campbell et al., 1974); de gemeten erosiesnelheden waren verwaarloosbaar klein. Zo wordt voor een acryl-coating een levensduur van 80 jaar voorspeld bij een ozonconcentratie van $100 \mu\text{g.m}^{-3}$ (Spence et al., 1975; Haynie en Spence, 1984).

Cultuurgoederen

Cultuurgoederen die aan de buitenlucht zijn blootgesteld (gebouwen, monumenten, beiaarden en luidklokken) zijn relatief ongevoelig voor de directe inwerking van ozon. Langs indirecte weg kan ozon mogelijk bijdragen aan de aantasting door versnelde oxidatie van zuurvormende oxiden (SO_2 en NO_x) aan het materiaaloppervlak.

De voor ozon gevoelige kunstvoorwerpen bevinden zich in musea, archieven en bibliotheken. De inwerking in het binnenmilieu is echter zwakker door de afwezigheid van vocht en de veelal aanzienlijk lagere concentraties. Daar staat echter een, in tegenstelling tot gebruiksartikelen, veel langere

expositieduur van de kunstvoorwerpen tegenover. Thomson (1978) noemt voor musea en archieven een aanvaardbare concentratie van $2 \mu\text{g O}_3 \cdot \text{m}^{-3}$.

Effecten worden aangegeven voor papier, textiel, leer en schilderijen (Lanting en Moree, 1984; Yocom en Stankunas, 1982; Baer, 1986). Ozon veroorzaakt oxidatie van cellulosevezels, het belangrijkste bestanddeel van papier en textiel, en van de collageenvezels van leer. De oxidatie kan worden gevolgd door zure hydrolyse van de vezels die verder wordt versterkt door de absorptie van SO_2 en NO_x . Oude schilderijen waarin natuurlijke harsen zijn verwerkt en sommige pigmenten zijn eveneens gevoelig voor aantasting door ozon. Door sommige auteurs worden de effecten van SO_2 en NO_x ernstiger geschat dan die van ozon.

Dosis-effect relaties zijn voor kunstvoorwerpen niet bekend. De daarin gebruikelijke maat voor de fysische aantasting (materiaalverlies) wordt echter ook als minder relevant beoordeeld dan het moeilijker te kwantificeren verlies van esthetische waarde.

Feenstra (1982) heeft een uitvoerige inventarisatie uitgevoerd van de schade door luchtverontreiniging aan cultuurgooederen. De raming van de schade is gebaseerd op de restauratiebehoefte, en betreft daardoor de cumulatieve schade door de jaren heen. Een detaillering naar luchtverontreinigende componenten is in die studie echter niet gemaakt.

5.4.3. Economische schade

De economische schade die het gevolg is van de aantasting van materialen door ozon kan worden toegeschreven aan twee soorten kosten; namelijk de kosten ten gevolge van vervroegde vervanging door verkorting van de levensduur van het materiaal en de preventieve kosten die tot uitdrukking komen in de meerprijs van verbeterde, meer resistente materialen.

Onder de voor ozon gevoelige materialen bevinden zich veel produkten waarvan de gebruiksduur relatief kort is ten gevolge van slijtage in het

gebruik of andere factoren dan de blootstelling aan ozon. Daarnaast zijn de gevoelige materialen alle kunststoffen; bij hun formulering wordt weerstand tegen aantasting door ozon ingebouwd. Daardoor zullen de kosten van versnelde vervanging veel kleiner zijn dan de preventieve kosten.

Bruikbare dosis-effect-relaties zijn voor de meeste materialen echter niet voor handen. Het best gedocumenteerd is de economische schade aan autobanden. McCarthy et al. (1981) komen tot de conclusie dat de preventieve kosten het belangrijkste zijn. Rekening houdend met deze preventieve kosten en het economisch verlies door afgekeurde banden voor de recover industrie, worden de besparingen door verlaging van de heersende ozonconcentraties gering geacht. Bij een meerprijs van 5-10% van banden door de toevoeging van anti-ozonanten betaalt de Nederlandse consument per jaar aan preventieve kosten 50-100 miljoen gulden. Omdat de autobanden voor een grote internationale markt worden geproduceerd zal de reductie van de ozonconcentraties in Nederland vermoedelijk niet leiden tot lagere preventieve kosten.

Een aparte categorie wordt gevormd door de cultuurgoederen. De economische schade, welke gezien de in de literatuur genoemde aanvaardbare concentratie ($2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) thans optreedt, is echter moeilijk vaststelbaar.

Hoewel de fysische aantasting van materialen evenredig is met de ozonconcentratie zal dit voor de economische schade niet het geval zijn. Bij lage ozonconcentraties zal voor de meeste materialen de aantasting door ozon de levensduur, die bepaald wordt door andere factoren, zoals slijtage in het gebruik, niet significant beïnvloeden. Met toenemende ozonconcentraties zullen echter steeds meer (groepen van) materialen in de categorie terecht komen waarvoor aantasting door ozon wel levensduur bepalend is. Daardoor zullen de totale kosten van vervroegde vervanging en preventie schoksgewijs (toevoegen van nieuwe categoriën materialen) en meer dan evenredig toenemen met de ozonconcentratie.

5.5. SAMENVATTING EN CONCLUSIES

Door het sterk oxidatieve karakter van ozon treedt bij kortdurende blootstelling aan hoge concentraties vooral beschadiging op van het luchtgeleidende en -uitwisselende weefsel op. Bij de mens en (hogere) dieren uit zich dit met name in een vermindering van het functioneren van de longen, bij de planten in bladbeschadiging.

Omdat onderzoek met mensen (kortdurend: 1-3 uur) de belangrijkste basis vormt voor een advieswaarde ter bescherming van de bevolking en teneinde een vergelijking met normatieve waarden in andere landen mogelijk te maken, wordt voorgesteld een maximale 1-uur gemiddelde waarde als advieswaarde te hanteren. Gebaseerd op het optreden van ongewenste effecten bij $240 \mu\text{g.m}^{-3}$ en het toepassen van een (arbitraire) veiligheidsfactor 1,5 wordt deze advieswaarde gesteld op $160 \mu\text{g.m}^{-3}$. Daar de longfunctie-afname sterk afhankelijk is van de blootstellingstijd, alsmede ter verkleining van de kans op ongewenste effecten bij langdurende blootstelling aan ozon, wordt tevens een 8-uur gemiddelde advieswaarde voorgesteld. Gebaseerd op een lager dan gemiddelde verhouding tussen gemeten maximale 8- en 1-uur gemiddelde waarden (0,7) bedraagt deze advieswaarde $110 \mu\text{g.m}^{-3}$.

Met betrekking tot de land- en tuinbouwgewassen werd ten aanzien van kortdurende blootstellingen op grond van eerder uitgebrachte advieswaarden en vastgestelde effectgrenswaarden eveneens een 1- en een 8-uur (dagdeel: 9.00-17.00 uur) advieswaarde voorgesteld. Een 1-uurswaarde van $150 \mu\text{g.m}^{-3}$ en een 8-uurswaarde van $65 \mu\text{g.m}^{-3}$ wordt geadviseerd ter voorkoming van negatieve effecten. Bij een 1- en 8-uurswaarde van respectievelijk 200 en $75 \mu\text{g.m}^{-3}$ zal rekening moeten worden gehouden met het optreden van enig effect bij gevoelige gewassen onder omstandigheden van optimale gevoeligheid. Hierbij dient te worden opgemerkt dat kortdurende perioden met hoge

ozon-concentraties in de praktijk meestal samenvallen met weersomstandigheden die de ozon-gevoeligheid van gewassen eerder verlagen dan verhogen, en dat de mate waarin het effect optreedt onevenredig sterk met de concentratie toeneemt.

Aangenomen wordt dat de effecten van kortdurende blootstelling op natuurlijke gewassen (inclusief bossen) zowel kwalitatief als kwantitatief vergelijkbaar zijn met die op cultuurgewassen. Derhalve wordt ter bescherming van de natuurlijke vegetatie dezelfde advieswaarden als voor land- en tuinbouwgewassen aangehouden.

Er is onvoldoende informatie over mogelijke effecten van kortstondige expositie op de fauna, alsook op de landbouwhuisdieren, om een advieswaarde voor deze groepen af te leiden; aangenomen kan worden dat de advieswaarden zoals voor de mens vastgesteld voldoende bescherming bieden.

Voor materialen speelt in de praktijk blootstelling van korte duur geen rol van betekenis in termen van schade.

Met betrekking tot risico's van herhaalde en/of langdurende blootstelling zijn er voor de mens onvoldoende gegevens beschikbaar om een advieswaarde voor te stellen. Wel is bekend dat verlenging van de blootstellingsduur de kans op irreversibele structurele longveranderingen bij proefdieren vergroot en dat het effect van chronische intermitterende blootstelling meer effect veroorzaakt dan een continue blootstelling aan dezelfde concentratie. Ofschoon ozon zwak mutagene eigenschappen heeft, zijn er vooralsnog geen aanwijzingen dat ozon voor de mens als een carcinogene stof moet worden beschouwd.

Ofschoon gesteld is dat het effect op gewassen meer door de concentratie dan door de tijd wordt bepaald, mag hieruit niet worden geconcludeerd dat de voorgestelde advieswaarden voldoende zijn om negatieve effecten te voorkomen. Chronische belasting veroorzaakt namelijk andere negatieve effecten (groeiremming, opbrengstvermindering) dan piekbelasting (bladbescha-

diging), de weersomstandigheden kunnen voor beide typen blootstellingen verschillen en regio's met hoge pieken vallen niet noodzakelijkerwijs samen met regio's met een hoge gemiddelde belasting. Voor langdurende blootstelling werd een effectgrenswaarde van $60 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ vastgesteld, op grond waarvan een advieswaarde van $50 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ is geadviseerd.

Ten aanzien van de natuurlijke vegetatie (inclusief bossen) ontbreekt de informatie om een advieswaarde te kunnen onderbouwen. Vooralsnog wordt volstaan met dezelfde waarde als die afgeleid voor cultuurgewassen. Hierbij dient wel te worden aangetekend dat de blootstelling van natuurlijke vegetaties niet beperkt blijft tot een groeiseizoen tussen zaaien of planten en oogsten, en dat de relevante (maar vooralsnog onbekende) effecten niet beperkt blijven tot reductie van biomassa e.d., op grond van welke verschillen een lagere advieswaarde te billijken zou zijn.

Betreffende de langdurende effecten treden door getroffen preventieve maatregelen (inbouwen van weerstand tegen aantasting) geen beschadiging aan gebruiksartikelen (waaronder autobanden) op. Ofschoon kunstvoorwerpen aan lage concentraties bloot staan, kan door de lange expositietijd beschadiging ontstaan. Een in de literatuur genoemde (weinig realistische) advieswaarde bedraagt $2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

6. EMISSIEBEPERKING

6.1. REEDS GENOMEN MAATREGELLEN

6.1.1. Vluchtige organische stoffen

Wegverkeer

De belangrijkste bronnen bij het wegverkeer zijn verkeersmiddelen met benzinemotor. Op EG-niveau wordt ten aanzien van de emissie van koolwaterstoffen uit deze bronnen sinds ca. 1970 een beleid gevoerd, gericht op de vermindering van de uitlaatemissie.

Industrie

Vernieuwing van installaties leidt in het algemeen tot vermindering van de emissie per geproduceerde eenheid. Hiernaast zijn bij diverse bedrijven in het verleden maatregelen getroffen, gericht op het terugdringen van de emissie van VOS. Waar en in welke mate dit heeft plaatsgevonden is niet goed bekend. De motivering voor de genomen maatregelen zal in veel gevallen ook niet alleen milieuhygiënisch maar ook economisch van aard zijn geweest.

Voorbeelden van in het verleden genomen maatregelen zijn:

- Reductie van de emissie van vinylchloride bij VC- en PVC-bereiding.
- Installeren dampretoursysteem bij benzeenbelading bij Esso.
- Saneringsmaatregelen in Rijnmond:
 - Ie ronde: aanpak van de emissie uit opslagtanks: wit schilderen van tanks, ombouwen van tanks met vaste daken naar tanks met drijvende daken, inbouwen van inwendig drijvend dak bij vaste dak-tanks, toepassen van ander opslagregiem.
 - IIe ronde: aanpak van stank uit open waterige afvalstromen, toepassen van aparte ballastwaterruimte en andere methoden van ballasten van schepen.
- Terugwinning van tolueen bij grafische industrie.
- Naverbranding van afgas bij acrylonitrilbereiding.

Overige bronnen

Bij de overige antropogene bronnen zijn in het verleden nauwelijks maatregelen genomen. Bij "dry cleaning" is door middel van toepassing van efficiëntere apparatuur de specifieke emissie van tri verminderd.

6.1.2. Stikstofoxiden

Verkeer

De hierboven vermelde maatregelen gericht op de vermindering van de emissie van VOS (en CO) hebben in de periode 1970-1978 geleid tot verhoging van de specifieke NO_x -emissie. Sindsdien zijn echter ook eisen gesteld aan de NO_x -emissie door auto's met benzinemotoren, waardoor de (specifieke) emissie is gedaald (CBS, 1986a). In 1982 zijn eisen gesteld aan de emissie van grotere dieselmotoren; deze eisen waren echter niet bijzonder streng; bestaande auto's voldeden er in feite al aan. De emissie per auto is er dan ook niet wezenlijk door verminderd. Aan de emissie door overige verkeersmiddelen zijn in het verleden geen eisen gesteld.

Industrie en electriciteitscentrales

In het verleden zijn - vooral bij electriciteitscentrales - maatregelen genomen. Hierbij moet gedacht worden aan het modificeren van de constructie van verbrandingsinstallaties en/of het aanbrengen van laag NO_x -branders. De emissie door de kunstmestindustrie is sterk afgenomen en zal nog verder afnemen. Het gaat hierbij om procesmatige ingrepen waardoor de emissie van NO_x t.g.v. de produktie van ammoniak en salpeterzuur is verminderd. Deze ingrepen zijn:

- Terugwinnen van NH_3 uit het spuigas van ammoniakfabrieken, waardoor dit NH_3 niet meer in NO_x wordt omgezet bij verbranding van het spuigas.
- Toepassing van hoge druk in de absorptiesectie van salpeterzuurfabrieken, waardoor de oxidatie van NO tot NO_2 evenals de absorptie van NO_2 wordt bevorderd (HML, 1986).

Overige bronnen

Bij de overige bronnen zijn in het verleden geen maatregelen genomen, gericht op het terugdringen van de NO_x-emissie.

6.2. AUTONOME ONTWIKKELINGEN

Onder autonome ontwikkelingen worden in dit document die ontwikkelingen verstaan, die op dit moment al gaande zijn of op basis van bestaande beleid te voorzien zijn.

6.2.1. Vluchtige organische stoffen

Verkeer

In 1985 zijn door de EG aan de emissie van KW (= VOS + methaan; het methaangehalte van uitlaatgassen is klein, ca 3%), NO_x en CO door personen-auto's met een benzinemotor groter dan 1400 cc eisen gesteld, die aanzienlijk strenger zijn dan de tot dan geldende eisen. Voor auto's met kleinere motoren zal eind 1987 vastgesteld worden of er scherpere eisen gesteld zullen worden. In onderstaande tabel is aangegeven wat het tijdschema en de emissie-eisen zijn (Zwalve, 1985).

Tabel 6.1. Eisen aan emissies door personenauto's en tijdschema hiervoor, zoals vastgesteld door de EG in 1985

Cilinderinhoud	Emissie-eisen			Jaar van ingang	
	CO (gram per	NO _x EG-test)	KW+NO _x	nieuwe typen	nieuwe auto's
<u>Benzineauto's</u>					
> 2000 cc	25	3,5	6,5	1-10-1989	1-10-1988
1400-2000 cc	30	-	8	1-10-1993	1-10-1991
<u>Dieselauto's</u>					
> 1400 cc	30	-	8	1-10-1993	1-10-1991
<u>Benzine- en dieselauto's < 1400 cc:</u>					
1e fase:	45	6	15	1-10-1991	1-10-1990
2e fase:	??	??	??	1-10-1993	1-10-1992
huidige eisen:	58-110	19-28	-	n.v.t.	n.v.t.

Uit de tabel blijkt, dat ook aan dieselauto's eisen zijn gesteld. Deze zijn echter niet zo streng, dat bijzondere ingrepen vereist zijn.

Omdat de norm betrekking heeft op de som van de hoeveelheid VOS en NO_x is het niet mogelijk exact aan te geven hoe groot het effect van de maatregelen op de toekomstige emissie van deze twee componenten apart zal zijn. Verondersteld kan worden dat auto's met een cilinderinhoud > 2000 cc ca. 70% minder VOS en NO_x zullen emitteren. Dit betekent niet dat in de toekomst ook de emissie door het verkeer 70% lager zal zijn. Verwacht wordt dat het autobezit en -gebruik in de toekomst hoger zal zijn dan momenteel het geval is. In hoofdstuk 6.3. wordt hierop ingegaan.

Industrie en overige bronnen

Voor bepaalde activiteiten staat beleid (zoals een AMvB of inspectie-richtlijn) op stapel (IMP, 1986). Omdat over de invulling nog overleg wordt gevoerd is het thans niet mogelijk aan te geven wat het effect hiervan op de omvang van de emissies zal zijn.

Wat betreft de emissie van VOS bij tankstations wordt emissiereductie nagestreefd (IMP, 1985). Toepassing van dampretoursystemen kan de emissie

met ca. 80% verminderen.

Toepassing van schone(re) technologie kan eveneens bijdragen aan de vermindering van de emissie. Gedacht moet worden aan toepassing van materialen met een lager VOS-gehalte, zoals verf, lijm en inkt, en aan de toepassing van biofilter-technologie bij het reinigen van VOS-houdende gasstromen.

6.2.2. Stikstofoxiden

Verkeer

Zoals in 6.2.1. reeds is beschreven, zijn in 1985 eisen gesteld aan de toekomstige uitworp van NO_x door personenauto's (cilinderinhoud > 1400 cc). Vooral voor auto's met benzinemotoren > 2000 cc betekent dit, dat op termijn de emissie ca. 70% lager zal zijn dan van auto's, die voldoen aan de huidige emissienormen. Evenals voor VOS geldt, dat de eisen die aan de emissie door auto's met dieselmotoren worden gesteld, niet zullen leiden tot een lagere emissie. In 6.3. wordt ingegaan op de verwachtingen ten aanzien van het toekomstig autobezit en -gebruik en de daarmee samenhangende NO_x -emissie.

Industrie

De eisen die in het Besluit Emissie-eisen Stookinstallaties worden gesteld aan de uitworp van NO_x door industriële bronnen zullen leiden tot een aanzienlijke emissiereductie. Kort samengevat zullen de volgende maatregelen moeten worden genomen (Bakema en Kroon, 1986):

- brander- en vuurhaardaanpassing bij stoomketels
- laag- NO_x -branders bij fornuizen en drogers
- bovenlucht-toevoer bij roosterketels (kolen)
- rookgasrecirculatie (plus eventueel niet-selectieve katalytische reductie) bij gasmotoren
- selectieve katalytische reductie bij dieselmotoren
- waterinjectie of laag- NO_x -verbranding bij gasturbines.

Of een bepaalde installatie aan de eisen zal moeten voldoen, is onder meer afhankelijk van de grootte. Voor bestaande installaties is ook de resterende

de levensduur van belang. Het effect van de emissie-normen op de toekomstige emissie hangt ook af van de industriële ontwikkeling en de brandstof-inzet. In 6.3. wordt hierop nader ingegaan.

Overige bronnen

Bovengenoemd Besluit Emissie-eisen Stookinstallaties zal ook voor bepaalde installaties buiten de industrie gelden. Hierbij moet gedacht worden aan gasturbines en gasmotoren in warmte/krachtinstallaties in de tuinbouwsector en bij ruimteverwarming. Zoals gesteld voor verkeer en industriële bronnen, hangt de toekomstige emissie-omvang ook af van de ontwikkeling van de emissie-veroorzakende activiteiten. In 6.3. wordt hierop ingegaan.

6.2.3. Internationaal beleid

Vluchtige organische stoffen

Zoals in 6.2.1. is vermeld, is er wat betreft de emissie van VOS door personenauto's al sprake van een aanpak van de emissie op EG-niveau. In een aantal niet-EG landen zullen personenauto's moeten voldoen aan de (strengere) Amerikaanse normen.

Wat betreft de aanpak van de emissie uit industriële en overige bronnen is nog weinig beleid geformuleerd. Door West-Duitsland, Frankrijk en Zweden zijn de meest concrete voornemens uitgesproken:

De eisen aan de emissie van (onder andere) vluchtige organische stoffen door vergunningsplichtige bedrijven in West-Duitsland zijn beschreven in de TA-Luft. Op 1 maart 1986 is de nieuwe wetgeving van kracht geworden. In de TA-Luft worden eisen gesteld aan de constructie van pompen, compressoren, flensverbindingen, afdichtingen en monsterpunten. Ook worden eisen gesteld aan de emissie van VOS t.g.v. energie-opwekking, bereiding van diverse chemische produkten, op- en overslag, oppervlaktebehandeling (i.h.b. auto's) en rotatiedrukken. Aan de emissie door niet-vergunningplichtige bedrijven kunnen eisen gesteld worden, zoals beschreven in richtlijnen van de VDI. Verwacht wordt, dat de emissie van VOS in het midden van de jaren negentig gedaald zullen zijn tot ca. 900 kton. In 1985 was de emissie ca. 1600 kton (Schneider, 1986).

Door Frankrijk is als doelstelling geformuleerd een emissie in 2000, die 30% lager is dan de huidige (1983) emissie.

Gedacht wordt aan de volgende maatregelen:

- Verkeer: toepassing van de EG-normen op personenauto's en aanvullende maatregelen bij vrachtauto's zal leiden tot een reductie van 40%.
- Verf: emissiebestrijding bij grote installaties en verlaging van het VOS-gehalte van verf zal leiden tot een emissiereductie in 1990 van 25%.
- Drukkerijen: een reductie van de emissie met 6% in 1990 is mogelijk.
- Opslagtanks: toepassing van (interne) drijvende daken, bij nieuwe tanks > 1500 m³ (onmiddellijk) en bij bestaande tanks > 2500 m³ (na 1990) zal een emissiereductie van 50% ten gevolge hebben.

Door Zweden is verondersteld dat de emissie in 1995 ca. 30% lager zal zijn dan in 1980. De industriële emissies moeten dan dalen van 70 naar 55 kton, de niet-industriële emissies van 95 naar 85 kton en de verkeersemissies van 258 naar 152 kton. De emissie door personenauto's zullen dalen doordat er strengere emissie-eisen worden gesteld (overeenkomstig Amerikaanse normen). Op welke wijze bewerkstelligd zal worden dat de emissie uit stationaire bronnen zal dalen, is (nog) onbekend (Schneider, 1986).

Stikstofoxiden

In ECE-verband wordt een beleid voor NO_x voorbereid. Op dit moment zijn emissie-eisen gesteld aan auto's met een cilindervolume groter dan 1400 cc.

In 1987 zullen ook eisen gesteld worden aan de emissie door kleinere personenauto's en door vrachtauto's. Ook aan de emissie van NO_x door grote vuurhaarden zullen eisen gesteld worden. Over de invulling van de richtlijnen hiervoor wordt nog onderhandeld.

Door enkele Europese landen zoals West-Duitsland, Denemarken en Oostenrijk zijn aanvullend beleidsvoornemens geformuleerd (Schneider 1986).

6.3. BESTRIJDINGSMAATREGELEN EN KOSTEN DAARVAN

6.3.1. Vluchtige organische stoffen

S t a t i o n a i r e b r o n n e n

Onderscheid kan gemaakt worden in technieken, die voorkomen dat emissie plaatsvindt en technieken, die er op gericht zijn te vermijden dat vrijgekomen stoffen de buitenlucht bereiken. Technieken die gericht zijn op het vermijden van emissies (schone technologie) zijn o.a. dampretoursystemen,

drijvende daken in opslagtanks van VOS en toepassing van betere afdichting bij pompen. Technieken die voorkomen dat geëmitteerde VOS de buitenlucht bereiken (schoonmaaktechnologie) zijn o.m. verbranding, adsorptie en condensatie.

Voor nadere informatie en beschrijving van deze technieken wordt verwezen naar literatuur zoals het Handboek Modelvoorschriften Luchtverontreiniging en het VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft.

Kosten van emissiebestrijding

Het aangeven van "de" kosten van emissiebestrijding is niet mogelijk. Voor elk van de technieken geldt, dat deze afhangen van de specifieke omstandigheden van de bron. In veel gevallen zijn meerdere bestrijdingstechnieken mogelijk. De keuze van "de beste" techniek wordt bepaald door onder meer de VOS-concentratie, de temperatuur van de gasstroom, de eventuele aanwezigheid van andere stoffen of verontreinigingen, de beschikbare ruimte, veiligheidsaspecten en de resterende levensduur van een installatie. In het rapport "Financiële gegevens van apparatuur ter beperking en bestrijding van procesemissies van koolwaterstoffen naar de lucht" (Engelhard, 1984) wordt op deze materie uitgebreid ingegaan.

Voor het verminderen van de emissie bij benzinestations zijn wel kostencijfers gepubliceerd (Hulscher, 1985). De investeringskosten voor alle Nederlandse benzinestations bedragen ca. f. 250 miljoen; de jaarlijkse kapitaalslasten zijn ca. f. 40 miljoen.

M o b i e l e b r o n n e n

Voor de emissiebestrijding uit mobiele bronnen zijn o.a. kostengegevens gepubliceerd in het Werkdocument Tolueen (RIVM, 1987).

De emissie van VOS uit de uitlaat van verkeersmiddelen met benzinemotoren kan verminderd worden door toepassing van oxidatie- en driewegkatalysato-

ren. Een driewegkatalysator vermindert eveneens de emissie van NO_x en CO , met een oxidatiekatalysator wordt de emissie van NO_x niet verminderd, die van CO wel. Indien ook strengere eisen worden gesteld aan de emissie van NO_x is het bij toepassing van een oxidatiekatalysator dus nodig de emissie van NO_x op een andere manier te beperken; dit kan door aanpassing van de constructie van de motor. Een veel genoemd type motor met een lage NO_x -emissie is de hoge-compressie-arm-mengsel motor (HCAM). Een voordeel van de HCAM-motor is, dat het mogelijk is het brandstofgebruik verder te beperken, iets wat bij een auto die is voorzien van een driewegkatalysator in mindere mate mogelijk is. In tabel 6.3. is aangegeven wat de kostenaspecten zijn van de diverse benzine-auto's.

Tabel 6.3. Extra productie-, aanschaf- en brandstofkosten van benzine-auto's (in guldens) (Werkdocument Tolueen, 1987)

Type auto	Extra prod. kosten (f)	Extra aan- schaffings- kosten (f)	Extra* kap. last. (f/jr)	Brandstof verbruik (km/l)	Extra** brandstof- kosten (f/jr)	Totale extra kosten (f/jr)
Bouwjaar 1986	0	0	0	12	0	0
HCAM	350	1050	130	13,8	-285	-155
HCAM + ox. kat.	600	1800	225	13,2	-200	+25
Bj. 1986 + 3wegkat.	600	1800	225	11,7	55	+280

* reële rente 5%; afschrijftermijn 10 jaar

** literprijs f.2,-; jaarkilometrage 13100

Behalve via de uitlaat worden bij benzine-auto's ook VOS geëmitteerd ten gevolge van verdamping van benzine uit de benzinetank en de carburateur. Per auto per dag is dit ca. 13 g, per jaar ca. 4,7 kg. Voor een LPG-auto is dit ca. 50% minder, omdat daar de carburateur-emissie veel lager is. De emissie uit zowel de tank als de carburateur kan verminderd worden door de VOS te adsorberen aan een actief koelfilter. De kool wordt voortdurend ontdaan van VOS door de lucht die nodig is voor de verbranding van de

benzine door het koelfilter te leiden. Het rendement is ca. 80%. De produktiekosten van een auto worden ca. f.100,- hoger, de aanschafkosten stijgen dan met f.300,-. De extra jaarlijkse kapitaallasten bedragen ca. f. 40,- per auto per jaar.

6.3.2. Stikstofoxiden

Bij het verbranden van fossiele brandstoffen wordt de in de verbrandingslucht aanwezige stikstof deels omgezet in stikstofoxide (thermisch- NO_x). Hiernaast wordt NO_x gevormd door oxidatie van de in de brandstof aanwezige stikstof (brandstof- NO_x).

Ook bij de technieken gericht op het verminderen van de emissie van NO_x moet onderscheid gemaakt worden in schone- en schoonmaaktechnologie.

S t a t i o n a i r e b r o n n e n

Schone technologie

De technieken die worden toegepast om te voorkomen dat (thermisch) NO_x gevormd wordt zijn te karakteriseren als "laag- NO_x -verbranding". Hieronder wordt verstaan het opwekken van energie op een dusdanige wijze, dat er zo weinig mogelijk NO_x gevormd wordt. Hiervoor bestaan vele technieken, die er alle in essentie op neer komen, dat er voor gezorgd wordt dat de temperatuur in de vlam zo laag mogelijk is en/of dat er geen overmaat zuurstof aanwezig is. Genoemd kunnen worden de volgende methoden/ technieken: Laag- NO_x -branders, getrapte verbranding, lage-branderzone-belasting, in-vuurhaard-reductie, water-injectie, rookgas-recirculatie. In bestaande installaties is het niet altijd mogelijk deze technieken toe te passen. Het rendement van deze technieken hangt sterk af van de situatie vóór het toepassen van de betreffende techniek (tabel 6.4.). Indien twee of meer technieken gecombineerd worden, zal het uiteindelijke rendement lager zijn dan de som van de rendementen van de afzonderlijke technieken.

Tabel 6.4. Rendement van vNO_x -emissiebestrijdingstechnieken

Techniek	Bestrijdingsrendement (%)
Laag- NO_x -branders (LNB)	20 - 35
Lage-branderzone-belasting (LBZB)	20 - 30
Tweetraps verbranding (TTV)	20 - 30
In-vuurhaard reductie (IVR)	20 - 30
Waterinjectie (WI)	40 - 50
Rookgasrecirculatie (RGR)	20 - 30

Schoonmaaktechnologie

Indien vorming van NO_x niet voorkomen kan worden, is het mogelijk zuivering achteraf toe te passen via katalytische reductie (selectief/niet selectief, met ammoniak of met koolwaterstoffen). Het rendement is afhankelijk van onder meer de uitgangssituatie, de hoeveelheid en aard van de katalysator en NO_x/NH_3 -c.q. NO_x /koolwaterstofverhouding. In de praktijk zal het rendement 70-80% bedragen.

Kosten van emissiebestrijdingsmaatregelen

Door het ESC zijn gegevens gepubliceerd over de kosten van NO_x -emissiebestrijding (Van Arkel, 1986). In tabel 6.5. is hiervan een overzicht gegeven. Bij de berekening van de kosten-effectiviteit is uitgegaan van een rente-percentages van 4%. De economische levensduur is afhankelijk van het type installatie, en varieert i.h.a. tussen 10 en 20 jaar.

Tabel 6.5. Investerings-/bedrijfsvoeringskosten en kosten-effectiviteit van methoden ter vermindering van NO_x-emissies (in guldens)

Sector	Proces *	Brand-stof	Techniek **	Inv.k. f/Kw	Bedr.k. f/GJ	Kost.eff. f/t NO _x
<u>Raffinaderijen</u>						
	W/K, TD	gas	LNB-TTV+LBZB	26,5	0	557
	W/K, TD	olie	LNB-TTV+LBZB	26,7	0	378
	W/K, GT	gas	LNB+WI	62,8	0,07	1652
	stoomprod.	gas	LNB-TTV+LBZB	5	0	648
	stoomprod.	olie	LNB-TTV+LBZB	5,1	0	443
	warmteprod.	gas	LNB	3,3	0	427
	warmteprod.	olie	LNB	3,4	0	341
<u>Electrische centrales</u>						
	bestaand	kolen	LBZB	7	0	108
	nieuw	kolen	LNB-TTV	13	0	141
	stadsverw.	olie/gas	LNB-TTV+LBZB	32	0	402
	stadsverw.	kolen	LNB	23	0	146
	STEG	gas	LNB+WI	57	0,01	2345
	dieselmotor	olie	SCR	100	0,36	1364
<u>Industrie</u>						
	W/K, TD	gas	LNB-TTV+LBZB	30	0	514
	W/K, TD	kolen	OFA	23	0	188
	W/K, STEG	gas	LNB+WI	40	0,04	1217
	stoomprod.	gas/olie	LNB-TTV+LBZB	5	0	917
	warmteprod.		LNB	5	0	688
<u>Landbouw</u>						
	W/K, gasm.	aardgas	NSCR+RGR	85	0,09	85
	dieselmotor	olie	SCR	670	0,4	1267
	stoomprod.	olie	LNB	7	0	1189
	stoomprod.	kolen	LBZB	4	0	451
	warmtepomp	gas	NSCR+RGR	17,4	0,05	97

* W/K = warmtekracht, TD = tegendrukinstallatie, GT = gasturbine, STEG= stoom- en gasturbine installatie

** voor verklaring van de afkortingen zie tabel 6.4.

M o b i e l e b r o n n e n

Zoals hierboven al is aangegeven wordt de bestrijding van de emissie van NO_x in de praktijk gecombineerd met de bestrijding van de emissie van VOS (en CO). Toepassing van een driewegkatalysatorsysteem geeft een gemiddelde reductie van de NO_x-emissie met ca. 70%, de emissie van een auto met een arm-mengselmotor zal ca. 50% lager zijn.

6.4. BEDRIJFSECONOMISCHE GEVOLGEN VAN EMISSIEBEPERKENDE MAATREGELEN

In deze paragraaf wordt uitsluitend ingegaan op de bedrijfseconomische gevolgen van bestrijdingsmaatregelen met betrekking tot VOS: de bedrijfseconomische gevolgen van NO_x -emissiebestrijding zijn buiten beschouwing gelaten. Ook wordt niet ingegaan op de bedrijfseconomische situatie van industriële sectoren die recentelijk in eerder basisdocumenten aan de orde zijn geweest.

Achtereenvolgens zullen aan de orde komen de oliën- en vettenindustrie, de aardolieraffinaderijen, de chemische industrie, de metalen emballage-industrie en de tankstations, alwaar belangrijke emissies plaats vinden en mogelijke maatregelen getroffen kunnen worden. De sector op- en overslagbedrijven is momenteel onderwerp van een bedrijfstakstudie, waarin ook de economische gevolgen aan de orde komen.

Van iedere bedrijfstak wordt allereerst een schets gegeven van aard en omvang van de voor de emissies verantwoordelijke bedrijven. Het functioneren van bedrijfstakken kan geanalyseerd worden aan de hand van drie sleutelvariabelen: marktsituatie, internationale concurrentie en weerstandsvermogen ('t Gilde et al., 1986).

Gezien het grensoverschrijdend karakter van de ozon-problematiek wordt verondersteld, dat het geen zin heeft om alleen in Nederland maatregelen voor te schrijven. Omdat bij maatregelen in internationaal verband de concurrentiepositie van de Nederlandse industrie niet zal verslechteren, zullen eventuele gevolgen vooral afhangen van het weerstandsvermogen. Op die sleutelvariabele zal dan ook de nadruk worden gelegd. Door het weerstandsvermogen af te zetten tegen de in paragraaf 6.3. genoemde milieukosten, wordt een indicatie gegeven van de mogelijke invloed van de voorgestelde maatregelen op bedrijfsbeslissingen.

In dit document worden onder de verzamelnamen VOS en NO_x een groot aantal

verontreinigende stoffen behandeld. Door de behandelde bedrijfstakken kunnen ook andere stoffen worden uitgestoten, waartegen eveneens maatregelen worden overwogen. Deze paragraaf biedt echter geen inzicht in de bedrijfs-economische gevolgen van een opeenstapeling van maatregelen.

6.4.1. Oliën- en vettenindustrie

De winning van oliën en vetten uit zaden en vruchten vindt in Nederland plaats in vijf bedrijven. Het is een zeer geconcentreerde, grootschalige procesindustrie, in handen van multinationale ondernemingen (Unilever, Cargill). In 1985 bedroeg de omzet f.4000 miljoen. De vijf bedrijven verschaffen werk aan 500 mensen. De verwerkte hoeveelheid grondstoffen schommelt sinds 1980 rond de 3200 kton per jaar. De grondstoffen, vooral sojabonen en zonnebloempitten, zijn over het algemeen onderling vervangbaar. Van de grondstoffen komt 98% uit het buitenland en 58% van buiten de EEG. De produktie wordt voor 70% geëxporteerd, met name naar België, West-Duitsland en Frankrijk. Op de West-Europese markt zijn West-Duitsland, Frankrijk en Groot-Brittannië de belangrijkste concurrenten.

De produkten zijn bestemd voor menselijke consumptie (margarine, spijsolie), veevoeder en de chemische industrie. Het belang van de drie afzetcategorieën verhoudt zich ongeveer als 2 : 2 : 1. Een belangrijk nevenprodukt zijn veekeuken, waarvoor met name sojaschroot geschikt is. De snelle groei van de intensieve veehouderij in 1975-1980 gaf een sterke stimulans tot uitbreiding van de produktie.

Voor het komende jaar staan de menselijke consumptie (bijna geen bevolkingsgroei meer; concurrentie van boter) en de afzet van veevoeder (afname aantal dieren door superheffing; concurrentie van melkpoeder) onder druk. Door de beperkingen in de intensieve veehouderij is ook de afzetverwachting voor veekeuken minder rooskleurig. De mogelijke groei in de afzet naar de chemische industrie biedt waarschijnlijk onvoldoende compensatie. Ontwikke-

lingen in het EEG-landbouwbeleid kunnen ingrijpende gevolgen hebben voor deze bedrijfstak. Voor het wegwerken van de zuiveloverschotten zal de komende jaren de afzet van boter en melkpoeder extra gesubsidieerd worden (Parool, 5-3-1987). Dit verslechtert de marktsituatie aanzienlijk.

Het rendement is goed (L & V, 1986). Ondanks schommelingen in de grondstofprijzen tot 50% heeft de sector zijn goede rendementpositie in 1980-1985 weten te handhaven. De brutowinst (voor belastingen) bedraagt 2% van de omzet. De solvabiliteit moet op concernniveau bekeken worden. Voor Unilever en Cargill ligt de solvabiliteit op 35%.

Variabele kosten hebben een overheersende invloed op de kostprijs: aan inkoop van grondstoffen wordt 85% besteed, aan energie 5%. De arbeidskosten zijn relatief laag (4%), afschrijvingen vergen ca. 1,5% van de kostprijs. Uit de verhouding arbeidskosten/afschrijvingen blijkt dat de productie weinig arbeids- en tamelijk kapitaalintensief is. De gevoeligheid voor schommelingen in de wereldmarktprijs van grondstoffen is groot. In 1984 werd in de oliën-, vetten- en margarine-industrie als geheel f.113 miljoen geïnvesteerd.

Samenvattend gaat het om een grootschalige bedrijfstak die opereert in een internationale markt. De marktsituatie was de afgelopen periode redelijk en het weerstandsvermogen is goed. Door het EEG-landbouwbeleid dreigt de marktsituatie te verslechteren. Indien de jaarkosten van nieuwe milieuvoorzieningen onder de f.3 miljoen (1% van de toegevoegde waarde) blijven en overeenkomstige maatregelen bij concurrerende landen genomen zullen worden, zal dit naar verwachting geen invloed hebben op de bedrijfsontwikkeling.

6.4.2. Aardolieraffinaderijen

Er zijn in Nederland zes raffinaderijen, die per jaar gezamenlijk ca. 72000 kton aardolie kunnen verwerken tot olieprodukten. Het gaat om een groot-schalige procesindustrie, in handen van multinationale ondernemingen (Shell, BP, Esso (=Exxon), Kuwait Oil, Texaco, Total). In 1985 bedroeg de omzet f.18 miljard; er werkten in dat jaar 6500 mensen. Tussen 1980 en 1985 is één raffinaderij gesloten, waardoor 7% van de capaciteit verloren ging. De werkgelegenheid daalde in die periode met 10%.

De relevante afzetmarkt voor de Nederlandse raffinaderijen is Noord-West-Europa. Van de produktie wordt 55% geëxporteerd, merendeels naar West-Duitsland en België. In de naweeën van de olieprijsverhogingen in 1973 en 1979 is het olieverbruik in West-Europa tussen 1973 en 1985 met 33% gedaald (Shell, 1985). Door de langdurige overcapaciteit zijn tussen 1977 en 1984 in West-Europa een aantal raffinaderijen gesloten. In Nederland is de capaciteitsbeperking iets minder geweest. Dit kan niet verklaard worden uit een hogere bezettingsgraad: in 1980-1985 bedroeg die in West-Europa 60-70%, in Nederland 55-65% (Shell; CBS, 1986). De verklaring hiervoor is dat de Nederlandse raffinaderijen vele soorten ruwe olie flexibel kunnen verwerken en door de gunstige ligging een buffer-functie hebben voor de Noord-West-Europese markt (EZ, 1980). De vraag naar stookolie is veel sterker gedaald dan het gemiddelde olieverbruik. Om de flexibiliteit te verhogen en de betere markt voor lichte produkten goed te kunnen bedienen zijn de laatste vijf jaren grote investeringen gedaan in zogenaamde secundaire conversie (apparatuur waarmee zware olieprodukten omgezet kunnen worden in lichte). Voorbeelden zijn de Flexicoker en de Hycon, die samen f.5 miljard aan investeringen vergen.

Voor de komende vijf jaar wordt geen groei van de verwerkte hoeveelheid ruwe olie en geen capaciteitsuitbreiding verwacht (Shell, 1985). De concurrentie van het Midden-Oosten neemt toe door een groeiende raffinagecapa-

citeit in het gebied. In de periode 1973-1983 hebben de raffinaderijen overwegend verlies geleden. Oorzaken waren de lage bezettingsgraad en de lage marges. In 1979 en na 1983 werd wel winst gemaakt. De bruto-winst lag in 1985 op 1,5% van de omzet. Gezien de voortdurende sterke schommelingen in de olieprijs en de raffinagemarges zijn voorspellingen over de toekomst niet mogelijk.

De solvabiliteit moet op concernniveau bekeken worden. De solvabiliteit ligt op het redelijk tot goede niveau van 30-40%. De langdurige verliezen op de raffinage-activiteiten hebben niet geleid tot uitholling van de vermogenspositie omdat ze gecompenseerd werden door winsten op andere activiteiten (met name oliewinning). Omdat raffinaderijen een geïntegreerd onderdeel vormen van de keten "put-pomp" zullen oliemaatschappijen ze niet snel afstoten. De variabele grondstofkosten zijn zeer hoog: inkopen aan ruwe olie en olieprodukten maken 95% van de kostprijs uit. Van de olie wordt 6% als brandstof gebruikt. Arbeidskosten maken 2% van de kostprijs uit, afschrijvingen eveneens. Uit de verhouding arbeidskosten: afschrijvingen blijkt de geringe arbeids- en zeer grote kapitaalintensiteit. De energie-intensiteit is eveneens zeer hoog. De gevoeligheid voor schommelingen in de wereld-olieprijs spreekt voor zich. De investeringen hebben de laatste jaren boven de f.1 miljard per jaar gelegen. Bij nieuwe installaties wordt 10-15% van het bedrag aan milieuvoorzieningen toegerekend.

Samenvattend gaat het bij de raffinaderijen om een grootschalige bedrijfstak, die actief is op een internationale markt. De marktsituatie is vrij zwak, maar het weerstandsvermogen is redelijk. De bedrijfstak is er aan gewend flinke bedragen aan milieuvoorzieningen uit te geven. Extra jaar-kosten in de orde van grootte van f.10 miljoen (1% van de toegevoegde waarde) door nieuwe milieuvoorzieningen zullen daarom naar verwachting op zichzelf geen merkbare gevolgen hebben.

6.4.3. Chemische industrie

De chemische industrie is een zeer heterogene bedrijfstak en telde in 1984 ca. 300 bedrijven met meer dan 10 werknemers. In dat jaar werd met 80.000 werknemers een omzet gehaald van bijna f.40 miljard. Men maakt onderscheid tussen de basischemie en de chemische eindproduktenindustrie. Bedrijven in de basischemie zijn vrijwel zonder uitzondering grootschalig, in de chemische eindproduktenindustrie komen grote naast kleine bedrijven voor. In beide sectoren spelen multinationale ondernemingen een overheersende rol.

De basischemie levert bulkprodukten die internationaal worden verhandeld. De stagnerende vraag als gevolg van de olieprijsstijgingen na 1973 heeft geleid tot grote overcapaciteit en een ware prijzenslag. Pas na 1983 zijn de afzet en de prijzen stabiel geworden. Voor de komende jaren wordt een langzame, maar gestadige groei verwacht. De chemische eindproduktenindustrie levert gespecialiseerde produkten in kleinere hoeveelheden, die meer op de binnenlandse markt worden afgezet. De markten voor die produkten zijn stabiel, maar veel groei wordt de komende tijd niet verwacht.

De rentabiliteit van de basischemie is sedert 1973 gering en in de jaren 1981-1982 zelfs negatief geweest. Tussen 1983 en 1986 zijn de resultaten aanzienlijk verbeterd. De bruto-winst ligt nu op ca. 6% van de omzet (ca. 12% van het geïnvesteerd vermogen). Men verwacht dit redelijke peil de komende jaren te kunnen handhaven.

De solvabiliteit ligt voor de meeste concerns op het redelijke niveau van 30-40%. De slechte resultaten in de jaren 1977-1983 hebben geen desastreuze gevolgen gehad voor de vermogenspositie omdat ze gecompenseerd werden door winsten op ander activiteiten (met name oliewinning).

Variabele kosten voor grond- en hulpstoffen (65%) en energie (5-10%) nemen het merendeel van de produktiekosten voor hun rekening. Arbeidskosten vergen 10-15%, afschrijvingen 5-10% van de kostprijs. De basischemie komt hieruit naar voren als een arbeidsextensieve en kapitaal- en energie-

intensieve sector. De gevoeligheid voor schommelingen in grondstof- en energieprijzen is hoog. Milieuvoorzieningen spelen een belangrijke rol in de basischemie: In de periode 1981-1983 werd 1,3% van de omzet, alsmede 10% van de investeringen (f.100 miljoen per jaar) aan dit doel besteed.

De rentabiliteit van de chemische eindproduktenindustrie varieert tussen de 3 en 8% van de omzet ofwel tussen de 6 en 16% van het geïnvesteerde vermogen. Men verwacht dit overwegend redelijke peil te kunnen handhaven.

Voor de solvabiliteit geldt hetzelfde als voor de basischemie: een redelijk aandeel van het eigen vermogen op concernniveau van 30-40%. De variabele kosten voor grond- en hulpstoffen maken 30-40% van de kostprijs uit. Energieverbruik neemt 1% voor zijn rekening. De arbeidskosten belopen 25-30%, afschrijvingen vergen 2-4%. De chemische eindproduktenindustrie is een arbeidsintensieve en weinig kapitaal- en energie-intensieve bedrijfstak. Van de geneesmiddelenindustrie is bekend dat zij flink in milieuvoorzieningen investeert: In 1981-1983 waren 10% van de investeringen (f.15 miljoen per jaar) hiervoor bestemd.

Samenvattend gaat het in de basischemie om een grootschalige bedrijfstak, die opereert op een internationale markt. De chemische eindproduktenindustrie is kleinschaliger en meer gericht op de binnenlandse markt. Beide sectoren hebben een redelijk weerstandsvermogen. De omzet van de enkele tientallen bedrijven die te maken kunnen krijgen met emissiebeperkende maatregelen kan voorzichtig gesteld worden op f.5000 miljoen per jaar. Extra milieujaarkosten ter grootte van f.15 miljoen (1% van de toegevoegde waarde) zullen op zichzelf geen merkbare gevolgen hebben.

6.4.4. Metalen emballage-industrie

De metalen emballage-industrie is gespecialiseerd in de massafabricage van metalen vaten en blikken. In 1985 telde de bedrijfstak 14 bedrijven, waar

in totaal 6200 mensen werkten. Tussen 1980 en 1985 daalde de werkgelegenheid met 11%. Sinds 1981 is de omzet gestabiliseerd op ca. f.1200 miljoen per jaar.

De afzetmarkt is beperkt tot Nederland en het nabije buitenland (West-Duitsland, België). Van de produktie wordt 20% geëxporteerd. Metalen verpakking ondervindt concurrentie van de andere verpakkingsmaterialen glas, kunststof en karton. Blik is aan de verliezende hand (TDV, 1985). Sinds 1981 is er, hoewel de Nederlandse industrie zijn marktaandeel kon behouden, sprake van een marktstagnatie. Modernisering van installaties leidt dan snel tot overcapaciteit. In 1985 is deze aan het licht getreden, zich uitend in prijsdalingen en onderbezettingsverliezen (TDV, 1985). Voor de komende jaren zullen, als de saneringsplannen doorgaan, 25% van de arbeidspplaatsen in de bedrijfstak verdwijnen (Het Parool, 17-1-1987). De zeer slechte markt voor ingeblikt voedsel is daaraan hoofdschuldig.

De rentabiliteit en de solvabiliteit zijn alleen van de grootste blikfabrikant (TDV) bekend. Tussen 1981 en 1985 was de rentabiliteit redelijk: een brutowinst (vóór belastingen) van 5-6% van de omzet. De rentabiliteit op het totale vermogen lag in 1985 op 10% (TDV, 1985). In 1986 heeft de verslechterde marktsituatie geleid tot een verlies (Het Parool, 17-1-1987). De solvabiliteit van TDV heeft sinds 1981 geschommeld rond 37%. De variabele grondstofkosten (met name metaalplaat) maken 52% van de kostprijs uit. Energie vergt 2% van de kostprijs. Arbeidskosten nemen gemiddeld 28% van de kostprijs voor hun rekening, aan afschrijvingen wordt 2,5% geboekt. De blik- en vatenfabrieken komen uit deze cijfers naar voren als een tamelijk arbeidsintensieve en een weinig kapitaal- en energie-intensieve bedrijfstak. De investeringen zijn niet precies bekend maar liggen in de orde van grootte van f.50-60 miljoen per jaar.

Samenvattend omvat de metalen emballage-industrie twee grote en enkele middelgrote ondernemingen. De internationale concurrentie is matig. De markt-

situatie is de afgelopen jaren structureel verslechterd. Het weerstandsvermogen is (nog) redelijk. Indien de jaarkosten van extra milieuvorzieningen onder de f.4 miljoen blijven (1% van de toegevoegde waarde) mag verwacht worden dat dit geen invloed zal hebben op de ontwikkelingen in de bedrijfstak.

6.4.5. Tankstations

Tussen 1980 en 1985 liep het aantal terug van 10.500 naar 8.500. Van de bedrijven heeft 97% minder dan tien werknemers in dienst. In de bedrijfstak werkten in 1985 34.000 mensen. Oliemaatschappijen hebben een grote invloed op de bedrijfstak: zij zijn eigenaar van 1350 (overwegend grotere zelfbedienings-)tankstations. Van de benzinemarkt is 65% in handen van de zes oliemaatschappijen die in Nederland een raffinaderij exploiteren (Stolwijk, 1986).

Sinds 1980 schommelt het benzineverbruik in Nederland rond de 4900 miljoen liter (3650 miljoen kg). Tussen 1980 en 1985 groeide het aantal auto's met 10% tot 4,9 miljoen, maar door zuiniger motoren daalde in diezelfde periode het gemiddelde verbruik per km met ruim 10% (Tolwijk, 1986). Voor de komende jaren wordt, als resultaat van een groeiend verkeer en zuiniger motoren, een stabiele afzet verwacht.

Benzine wordt in iedere raffinaderij in grote hoeveelheden (bulk) volgens een vrijwel standaard specificatie gemaakt. Het is daarom een homogeen produkt, waardoor de afzet door één aanbieder op korte termijn erg prijsgevoelig is. Op langere termijn is de prijselasticiteit van het benzineverbruik laag. De sterke prijsschommelingen sedert 1973 hebben maar een geringe invloed gehad op de verkochte hoeveelheid.

Een tankstation bedient in het algemeen een regionale markt. De in- en uitvoer van benzine in autotanks zal voor de bedrijfstak als geheel beperkt blijven tot enkele procenten. Alleen voor tankstations tot 15 km van de

landsgrens zal bij prijsverschil de concurrentie met buitenlandse stations wel van belang zijn.

De rentabiliteit van tankstations is gering. De brutowinst (voor belastingen) bedraagt gemiddeld 0,7% van de omzet. Voor het behalen van een redelijk inkomen is het noodzakelijk om een grote omzet te halen. Organisaties van pomphouders noemen een minimum-afzet van 1,2-1,5 miljoen liter per jaar, oliemaatschappijen gaan uit van 2,5 miljoen liter (EIM, 1986; Stolwijk, 1986).

De solvabiliteit is laag. Het aandeel van het eigen vermogen in het totale vermogen is 13-17%. Een zeer belangrijke financieringsbron is het leverancierscrediet: in de vermogenbehoefte wordt voor 31% voorzien door reeds geleverde maar nog niet aan de oliemaatschappijen betaalde benzine.

De variabele kosten bedragen 92% van de verkoopkosten. Als handelsmarge (gelijk te stellen aan de toegevoegde waarde) blijft dus 8% over. Vergelijken met de gebruikelijke 30% in de detailhandel een zeer laag percentage. Loonkosten eisen ca. 2/3 van de handelsmarge op.

Samenvattend gaat het bij de tankstations om een kleinschalige bedrijfstak, vrijwel geheel gericht op de binnenlandse markt. Omdat bij de stabiliserende afzet de meeste stations niet aan een minimum-rendementseis voldoen, wordt tot 1990 een grote sanering van de bedrijfstak verwacht: Van de 8500 bedrijven zullen er niet meer dan 5.000 à 6.000 overblijven (EIM, 1986; Stolwijk, 1986).

Uit 6.3.1. blijkt, dat de emissies van VOS met 80% kunnen worden teruggedrongen tegen f.40 miljoen aan jaarkosten. Dit komt neer op 0,6 cent per liter, ongeveer de huidige bruto-winstmarge. Indien de bedrijven deze kosten geheel voor eigen rekening zouden moeten nemen, zou dit het verwachte saneringsproces ongetwijfeld versnellen en versterken. wegens de lage prijselasticiteit, de geringe internationale concurrentie en de grote invloed van de oliemaatschappijen lijkt het mogelijk de kostenstijging

collectief door te berekenen aan de consumenten, mogelijk met uitzondering van de tankstations vlakbij de grens.

6.5. SAMENVATTING EN CONCLUSIES

Door het ontbreken van een redelijk compleet overzicht van emissiebeperkende maatregelen en de daaraan verbonden kosten zijn de conclusies m.b.t. de bedrijfseconomische gevolgen slechts indicatief. Voor de tankstations is het beeld duidelijk: met hun zwakke weerstandsvermogen kunnen zij de f.40 miljoen extra jaarkosten niet uit eigen middelen financieren. Er lijken echter goede mogelijkheden te zijn om de kosten af te wentelen op de afnemers. Van de overige bedrijfstakken zijn het weerstandsvermogen en de toegevoegde waarde in tabel 6.6. weergegeven.

Tabel 6.6. Overzicht van het weerstandsvermogen en de toegevoegde waarde van de in dit en vorige documenten onderzochte bedrijfstakken

Bedrijfstak	Weerstandsvermogen	Toegevoegde waarde (miljoen gulden)
Oliën- en vetten	goed	f. 300
Raffinaderijen	redelijk	f. 900
Chemie	redelijk	f.1500
Metalen emballage	vrij zwak	f. 400
Rotatiedruk	zwak	f. 240
Kunststofverwerking	redelijk	f.1500
Constructiebedrijven	zwak	f.1550
Loongalvano	zwak	f. 230
Chemische wasserijen	zwak	f. 115
Verfindustrie	zwak	f. 650

De eventuele bedrijfseconomische gevolgen van emissiebestrijdingsmaatregelen kunnen het beste worden opgevangen door de oliën- en vettenindustrie, de chemische industrie en de aardolieraffinaderijen. In de overige bedrijfstakken is de ruimte voor milieumaatregelen, zonder negatieve gevolgen voor de bedrijfsvoering, beperkt.

7. EMISSIONSCENARIO'S EN INVLOED VAN EMISSIONSREDUCTIES

7.1. EMISSIONSCENARIO'S

7.1.1. Vluchtige organische stoffen

Zoals uit 2.3. blijkt vindt emissie van VOS vooral plaats ten gevolge van transport, industriële processen en consumptieve activiteiten. Aan deze drie sectoren is dan ook tot nu de meeste aandacht geschonken bij het voorspellen van de emissie in de toekomst. De emissie door de overige sectoren (natuur en verbranding van fossiele brandstoffen) bedraagt in 2000 ca. 30 kton (Thomas en Olsthoorn, 1987b) (28 kton in 1985).

S t a t i o n a i r e b r o n n e n

Industriële procesemissies

In tabel 7.1. is de mogelijke ontwikkeling van de VOS-emissie door grote bedrijven in de periode 1985-2000 weergegeven. De cijfers zijn resp. afkomstig van studies uitgevoerd door het IvM (Thomas en Olsthoorn, 1987a) en de Projectgroep "Koolwaterstoffen 2000" (VROM). De gegevens van de projectgroep "Koolwaterstoffen 2000" zijn nog niet definitief.

Tabel 7.1. Ontwikkeling van VOS-procesemissies door de grote industriële bedrijven in de periode 1985-2000 en kosten van emissiebestrijding in 2000 (kosten gebaseerd op Engelhardt, 1984)

Sector	<u>Emissie (kton)</u>				<u>Kosten Mf./jr)</u>	
	1985	2000			2000	
		Autonoom	<u>Met bestrijding</u>		IVM KWST 2000	
			IvM	KWST 2000	IVM	KWST 2000
Metaalindustrie	30-40	30-40	30-40	16	-	20
Chemische industrie	28	25	25	15	-	26
Op- en overslagbedrijven	19	19	14	4	2,4	46
Aardolie industrie	13	10	6	3	5-100	7
Papier en grafische industrie	8-11	8-11	8-11	8	0,4	6
Rubber en kunststofindustrie	5	6	6	6	-	-
Voedings- en genotm. industrie	4	4	4	1	-	6
Overige industrie	4-6	4-6	4-6	4	-	-
Totaal	110-130	105-125	95-115	57	8-100	131

Het autonome scenario omvat reeds een zekere hoeveelheid emissiebestrijding; naar schatting zou de onbestreden emissie in 2000 140-170 kton zijn geweest.

De mogelijke omvang van de toekomstige VOS-emissie door kleine bedrijven is vermeld in tabel 7.2. (Thomas en Olsthoorn, 1987b).

Tabel 7.2. Ontwikkeling van VOS-emissies door kleine bedrijven in Nederland en kosten van emissiebestrijding in de periode 1985-2000 (Thomas en Olsthoorn, 1987b)

Sector	Emissie (kton)			Kosten Mf./jr
	1985	Autonoom	2000 Met bestrijding	
Schildersbedrijven	27	27	27	-
Autospuiterijen	5	7	7	-
Cleanen van nieuwe auto's	2	2	2	-
Tectyleren van auto's	2	1	1	-
Chemische wasserijen	3	1	1	p.m.
Benzinestations	8-12	8-12	2	40
Bakkerijen	3	3	3	-
Totaal	50-54	49-53	43	40+pm

Ook hier omvat het autonome scenario reeds een zekere hoeveelheid bestrijding; naar schatting zou de onbestreden emissie 65-70 kton zijn geweest.

Consumptieve activiteiten

De VOS-emissie t.g.v. consumptieve activiteiten (schoonmaken, schilderen en gebruik van spuitbussen, e.d.) is 55 - 85 kton per jaar (zie 2.3.). Op basis van het gegeven dat er in de toekomst in Nederland meer huizen en inwoners zullen zijn, zal de emissie van VOS toenemen. Vermindering van de emissies is mogelijk door aanpassing van de samenstelling van produkten als verf, schoonmaakmiddelen en spuitbussen. De ontwikkeling laat zich moeilijk voorspellen; vooralsnog wordt ervan uitgegaan dat de emissie ongeveer hetzelfde zal blijven. De onbestreden emissie in 2000 zou dus hoger zijn geweest, mogelijk 60-90 kton.

M o b i e l e b r o n n e n

De ontwikkeling van het bezit en gebruik van transportmiddelen hangt af van onder meer de economische en demografische ontwikkeling en de toekomstige brandstofprijzen. Door het NEI zijn de afgelopen jaren modellen ontwikkeld waarmee een indruk kan worden verkregen van de ontwikkeling van de toekomstige mobiliteit, in het bijzonder van het bezit en gebruik van personenauto's en vrachtauto's (NEI, 1986a, b). In tabel 7.3. is vermeld hoe groot het bezit en gebruik van personenauto's in de toekomst zal zijn en welke verbrandingsemissies daarmee samenhangen.

Tabel 7.3. Bezit en gebruik van personenauto's in Nederland en bijbehorende emissies van VOS, en NO_x in 2000 als functie van de dan geldende emissienormen (Middenvariant CPB) (Klooster, 1987)

	1985	2000		
		op basis van emissienormen:		
		EG-15-04*	EG-15-05**	EG-15-06***
Aantal auto's ($\cdot 10^3$)	4600	6722	6651	6658
Aantal km ($\cdot 10^9$)	68	94,3	93,2	93,2
Emissie (kton)				
- VOS	120	204	52	52
- NO_x	160	246	126	97

* Overeenkomstig de huidige EG 15-04 normen (een niet realistische variant)

** Overeenkomstig met de in 1985 door de EG vastgesteld normen

*** Met strengere normen

De VOS-emissie ten gevolge van verdamping (benzine) is in 2000 ca. 30 kton.jaar⁻¹. Door toepassing van actief koelfilters is het mogelijk dit met ca. 80% te verminderen tot ca. 6 kton. De jaarlijkse kosten zijn ca. f.200 miljoen (Thomas en Olsthoorn, 1987b).

In tabel 7.4. zijn scenario's voor de emissie door de overige verkeersmiddelen vermeld. De getallen m.b.t. de emissies door het wegvrachtverkeer zijn afgeleid van gegevens van het NEI.

Tabel 7.4. Emissie van VOS, NO_x in 1984 en 2000 door overige verkeersmiddelen (CPB-MiddenVariant)

Verkeersmiddel	Emissie (kton per jaar)						
	1984		2000				
	VOS	NO _x	VOS onbest. auton.	NO _x bestrijding: geen mild streng			
Wegvrachtvervoer	31	98	44	25	134	102	73
Tweewielers	11	0	11	11	0	0	0
Binnenvaart	1	22	1	1	26	26	26
Luchtvaart	1	1	1	1	1	1	1
Landbouwvoertuigen	2	23	2	2	23	23	23
Locomotieven	1	1	1	1	1	1	1
Zeeschepen	1	10	1	1	10	10	10
Totaal	55	154	61	42	195	159	134

Voor het wegvrachtvervoer (dieselauto's) is aangenomen dat de emissie van VOS en NO_x per auto resp. 50 en 25% lager is dan nu het geval is (milde bestrijding). In de variant strenge bestrijding is de NO_x-emissie 50% lager. Aan deze varianten zijn geen kosten verbonden.

7.1.2. Stikstofoxiden

S t a t i o n a i r e b r o n n e n

Energie-opwekking

Door het Energie Studie Centrum (ESC) is nagegaan wat de toekomstige omvang van emissies ten gevolge van energiegebruik zal zijn. Uitgangspunt hierbij vormen economische scenario's van het Centraal Plan Bureau: uit elk scenario volgt een energievraag, welke door het ESC wordt omgezet in energie-

inzet. Voor de toekomstige omvang van de emissie van o.a. NO_x is niet alleen de economische ontwikkeling en de daaraan gekoppelde omvang van het energieverbruik van belang, maar ook de aard van de gebruikte energiedragers.

Het ESC onderscheidt drie typen energiescenario's, waarbij respectievelijk relatief veel kernenergie, steenkool danwel olie/gas wordt ingezet. Het verschil in de drie scenario's blijkt vooral uit de aard van de energiedragers welke worden ingezet bij de (centrale) opwekking van electriciteit. Opgemerkt moet worden dat de hier vermelde getallen nog niet definitief zijn, terwijl op dit moment (juli 1987) voor de olie/gas-variant nog geen cijfers beschikbaar zijn.

In tabel 7.5. is vermeld hoe groot de NO_x -emissie in 2000 zal zijn in de kernenergie-variant (middenscenario); tabel 7.6. geeft de emissie aan in de overige varianten. Vervolgens zijn in tabel 7.7. en 7.8. de kosten van de NO_x -emissiebestrijding gegeven van respectievelijk de kernenergie-middenvariant en overige varianten.

Tabel 7.5. NO_x -emissie in 2000 ten gevolge van energie-opwekking in stationaire en mobiele bronnen (voorlopige getallen voor kernenergie-middenvariant) (ESC, 1987)

Sector	Emissie in kton	
	Zonder bestrijding	Bestrijding volgens voorgenomen beleid
Transport	342	295
Centrales	118	80
Industrie	76	55
Raffinaderijen	35	24
Overige bedrijven	24	21
Gezinnen/overheid	23	23
Processen	10	10
Olie- en gaswinning	3	3
Cokesfabrieken	1	1
Totaal	631	515

Tabel 7.6. NO_x-emissie in 2000 als functie van de economische ontwikkeling en de aard van de energie-inzet (voorlopige cijfers; ESC, 1987)

Economische groei	Emissie in kton			
	Zonder bestrijding		Met bestrijding volgens voorgenomen beleid	
	kernenergie	kolen	kernenergie	kolen
Laag	545	573	453	467
Midden	631	681	515	540
Hoog	672	745	542	580

Tabel 7.7. Kosten van NO_x-emissiebestrijding in 2000 (kernenergie-midden-variant) (ESC, 1987)

Sector	Kosten (Mf.)
Transport	99,7
Centrales	16,1
Industrie	13,1
Raffinaderijen	7,2
Processen	2,0
Overige bedrijven	1,2
Gezinnen/overheid	0,4
Cokesfabrieken	0
Olie- en gaswinning	0
Totaal	140

Tabel 7.8. Kosten van NO_x-emissiebestrijding in de diverse energievarianten (in Mf.) (ESC, 1987)

Economische groei	Kernenergie	Kolen
Laag	123	118
Midden	140	138
Hoog	148	148

Het is mogelijk de NO_x-emissie te verminderen door het nemen van extra bestrijdingsmaatregelen; in de tabellen 7.9. en 7.10. is vermeld hoe groot de emissie dan zal worden en wat de kosten van de maatregelen zijn.

Tabel 7.9. NO_x-emissie in 2000 ten gevolge van het nemen van extra bestrijdingsmaatregelen (midden-variant) (ESC, 1987)

Emissie (kton)	Kernenergie	Kolen
Onbestreden emissie	631	680
Vermindering t.g.v. voorgenomen beleid	116	140
Resterende emissie	515	540
Extra maatregelen "basis-variant"	159	174
Resterende emissie	356	388
Extra maatregelen "maximaal-variant"	54	64
Resterende emissie	302	302

In de basis-variant zijn alleen extra maatregelen aanwezig, die minder dan f.10.000 per ton vermeden NO_x-emissie kosten; in de maximaal-variant zijn alle bij het ESC bekende maatregelen opgenomen.

Tabel 7.10. Kosten van bestrijding van NO_x-emissie in 2000 als functie van de aard van de te nemen maatregelen (midden-variant) (ESC, 1987) in Mf.

	Kernenergie	Kolen
T.g.v. voorgenomen beleid	140	138
T.g.v. extra maatregelen "basis-variant"	606	613
T.g.v. extra maatregelen "maximaal-variant"	2127	2213

7.2. DE INVLOED VAN EMISSIES

De invloed van precursor-emissies op de ozon-concentraties kan worden berekend met behulp van verspreidingsmodellen voor reactieve luchtverontreiniging. Omdat vele verschillende processen hierbij een rol spelen, en de kennis van al deze processen vaak nog onvolledig is, dienen de resultaten van deze modelberekeningen met voorzichtigheid te worden gehanteerd. Zelfs wanneer niet gelet wordt op de absolute concentratie-niveaus, maar op de relatieve veranderingen als gevolg van emissiewijzigingen, bestaan er vaak nog veel onzekerheden. Met name de invloed van NO_x-emissies is complex, en onvoldoende bekend. Op locale schaal leidt reductie van NO_x-

emissies tot toename van de ozon-concentraties als gevolg van de verminderde reactie van NO met ozon. Op landelijke en Europese schaal kunnen zowel positieve als negatieve effecten optreden.

In aansluiting op 3.1. worden bij de bespreking van de invloed van emissiewijzigingen verschillende ruimte- en tijdschalen onderscheiden.

7.2.1. Wereldschaal

Om de invloed van emissies op wereldschaal op het achtergrond-ozon-niveau te bepalen zijn berekeningen uitgevoerd met een tweedimensionaal model van de troposfeer (Isakson en Hov, 1986). Met dit model kan de maandgemiddelde concentratie van diverse componenten, gemiddeld over een breedtegorde van 10° , berekend worden op verschillende hoogte. Uitgegaan werd van de mondiale antropogene en natuurlijke emissies van koolmonoxide (CO), methaan (CH_4), niet-methaan-koolwaterstoffen (VOS) en stikstofoxiden (NO_x), en van de fluxen van O_3 en NO_x van de stratosfeer naar de troposfeer. Op dit moment zijn slechts voorlopige resultaten beschikbaar (zie ook Van den Hout, 1987). In tabel 7.11. zijn de berekende concentraties van ozon, op een hoogte van 250 m, indicatief voor de waarden in de lagere troposfeer, gegeven voor een aantal emissiescenario's. In de berekeningen zijn de antropogene emissies van VOS, CO en NO_x gevarieerd; de natuurlijke emissies zijn dus constant verondersteld. Uit tabel 7.11. blijkt dat de invloed van de emissies van NO_x en VOS op de ozonconcentraties op wereldschaal vergelijkbaar zijn, en dat vrij grote emissiereducties slechts tot een geringe afname van de ozonconcentraties leiden. Maatregelen m.b.t. antropogeen CO zijn nog minder effectief. Bij een gelijktijdige reductie van de emissies van NO_x en CO met 70% en die van VOS met 50% is een afname van het zonaal gemiddelde ozon met ca. 30% te verwachten. In afwezigheid van alle antropogene emissies (dus ook die van methaan) zouden volgens deze berekeningen

ozon-concentraties ca. 60% lager liggen dan de huidige. In de berekeningen is ook de invloed van de Europese antropogene emissies nagegaan (zie tabel 7.11.). Een reductie met 70% van de Europese emissies van VOS, CO en NO_x leidt tot een reductie van de zonaal gemiddelde ozonconcentraties met slechts 12%.

Tabel 7.11. Afname in ozon-concentraties ($\mu\text{g.m}^{-3}$) op 250 m hoogte, gemiddeld tussen 45 en 55° NB, als gevolg van emissiereducties op mondiale en Europese schaal, berekend met een tweedimensionaal troposferisch model (voor toelichting, zie tekst)

Scenario emissiereducties	Jaargemiddeld	Zomerhalfjaar
Huidige situatie	86	100
<u>Wereld</u>		
50% toename van VOS	90	105
50% reductie van VOS	73	83
50% reductie van NO _x	77	89
50% reductie van NO _x , VOS	72	84
70% reductie van NO _x	69	79
70% reductie van NO _x en 50% van VOS	65	76
70% reductie van NO _x en CO	65	75
70% reductie van NO _x en CO en 50% van VOS	62	71
Geen anthropogene emissies	37	42
<u>Europa</u>		
70% reductie van VOS	82	95
70% reductie van NO _x	82	94
70% reductie van NO _x en CO	80	92
70% reductie van NO _x , CO, VOS	76	88

7.2.2. Nationale en Europese schaal: concentraties tijdens episoden

In de documenten stikstofoxiden (Van Aalst et al., 1984) en koolwaterstoffen (Van den Hout et al., 1985) is al veel informatie gegeven over de invloed van emissies op hoge ozonconcentraties in Nederland tijdens episoden. In dit document wordt volstaan met een samenvatting van het daar gestelde. Nieuwe resultaten zijn verkregen uit berekeningen voor een groot deel van Europa in het kader van het PHOXA-project (Bultjes en Reynolds, 1987).

In de documenten stikstofoxiden staan de resultaten vermeld van berekeningen met het SAI-roostermodel voor één bepaalde episode voor een gebied dat Nederland, België en het Ruhrgebied omvatte. Emissiebeperkingen van VOS of van NO_x met 40% in het betrokken gebied leiden volgens deze berekeningen tot een reductie van de maximale ozonconcentratie met slechts enkele procenten. In afwezigheid van enige NO_x -emissie in het betrokken gebied was een afname van deze concentratie met ca. 20% te verwachten, bij afwezigheid van emissies van VOS was dit 10%. De niveaus in Nederland tijdens deze episode bleken in belangrijke mate bepaald door emissies buiten Nederland; ook de oxidant-voorbelaasting bleek een belangrijke rol te spelen. Uit gegeneraliseerde berekeningen met het OZIPM-model, waarbij verschillende episoden werden beschouwd, bleek dat een toe- of afname van NO_x -emissies in het modelgebied met 40% resulteerde in een toe- of afname van de maximale ozon-concentratie met slechts $0-40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (0-10%). De berekende concentraties bleken afhankelijk van het gebruikte chemisch-kinetische mechanisme. De fotochemische produktie van ozon en oxidant ($\text{O}_3 + \text{NO}_2$, zie 3.1.) is afhankelijk van de heersende NO_x -concentratie. Bij zeer lage NO_x -concentraties wordt de oxidantproduktie geremd, doordat radicalen tijdens het proces onvoldoende worden geregenereerd. Bij hoge NO_x -concentraties treedt eveneens vertraging op, doordat de radicalen (weg)reageren met NO_2 tot HNO_3 . Als gevolg daarvan is er een optimale concentratie van NO_x , waarbij produktie van oxidant met maximale snelheid verloopt. Modelberekeningen en metingen suggereren dat in de Nederlandse situatie tijdens episoden de NO_x -concentratie dichtbij deze optimale waarde ligt (zie ook De Leeuw, 1984).

In het document koolwaterstoffen (Van den Hout et al., 1985) zijn resultaten gepresenteerd van berekeningen met het MPA-trajectoriënmodel. Emissies in geheel Europa werden als uitgangspunt genomen, en voor een vijftal fotochemische episoden werden voor enkele Nederlandse stations de ozon-

concentraties om 15.00 h berekend. Omstreeks deze tijd bereikt de ozonconcentratie ongeveer zijn maximale waarde (zie 4.2.3.). Tabel 7.12. geeft enkele van de belangrijkste resultaten.

Tabel 7.12. Invloed van wijzigingen in antropogene emissies in Europa en Nederland op de maximale ozon- en oxidantconcentraties tijdens episoden (berekend met het MPA-model: Van den Hout et al., 1985). De aangegeven marge is de standaarddeviatie van de vijf veranderingen die voor vijf episoden berekend werden

		O ₃	Ox
Basissituatie (ppb)		93	100
		Veranderingen in %	
		O ₃	Ox
<u>Historisch</u>			
situatie	1900	-37 ± 2	-41 ± 3
situatie	1955	-27 ± 5	-28 ± 6
situatie	1975	+ 0 ± 2	0 ± 1
<u>Europa</u>			
30% reductie van VOS		-16 ±13	-12 ± 8
60% reductie van VOS		-26 ±18	-17 ± 9
30% reductie van VOS; 60% van NO _x		-14 ±10	-19 ± 6
40% reductie van VOS; 80% van NO _x		-28 ±10	-34 ± 6
Geen Nederlands verkeersemissie		- 4 ± 2	- 6 ± 2
Geen Europese verkeersemissie		-26 ± 8	-25 ± 6
Geen VOS-emissies van Ned. industrie		- 6 ± 6	- 5 ± 4
Geen VOS-emissies Europese industrie		-25 ±19	-19 ±11
Geen Nederlandse emissies		- 9 ± 6	-11 ± 6
Geen Europese emissies		-64 ± 4	-66 ± 7

Uit de resultaten blijkt dat de Europese antropogene emissies een aanzienlijke invloed hebben op de ozonniveaus tijdens episoden in Nederland. In afwezigheid van deze emissies zouden deze concentraties gereduceerd worden met ca. 65%. Berekening van historische ozon-niveaus suggereert dat sinds 1900, en vooral na 1955, een aanzienlijke toename heeft plaatsgevonden in de ozon-concentraties tijdens episoden, als gevolg van de vooral in 1955 sterk toegenomen emissies van VOS en NO_x in Europa. Emissies van VOS door het Europees verkeer en de Europese industrie spelen daarbij een belangrijk rol. De invloed van Nederlandse emissies is slechts beperkt, nl. ca. 10%.

Reducties van emissies van VOS blijken het meest effectief voor de bestrijding van hoge ozon-concentraties in Nederland; vermindering van emissies van NO_x , alleen of in combinatie met VOS, heeft vrij weinig effect. Pas bij sterke NO_x -reducties (50% of meer) is een duidelijk gunstig effect te verwachten.

De voorlopige resultaten van berekeningen met het RTM-III-PHOXA-model voor een groot deel van Europa (Bultjes en Reynolds, 1987) tonen dat deze conclusies niet algemeen geldig zijn voor de ozon-concentraties in Europa. Uit berekeningen voor één 5-daagse episode in 1980 bleek dat bij emissie-reductie van VOS steeds een verlaging optreedt van de maximale ozon-concentratie. Bij NO_x -emissie-reductie en gecombineerde reductie van NO_x - en VOS kan echter zowel verhoging als verlaging optreden van de concentraties. Algemene conclusies kunnen pas worden getrokken na verdere gevoeligheidsanalyses en berekeningen voor andere episoden, die nog zullen worden uitgevoerd.

7.2.3. Europese schaal: gemiddelden over het groeiseizoen

Over de invloed van Europese emissies op lange-termijngemiddelde concentraties van ozon is nog weinig bekend. TNO en RIVM voeren thans een studie uit naar de groeiseizoengemiddelde concentraties overdag (mei t/m september, 10-17 uur) op leefniveau in Nederland en de invloed van Europese emissies daarop.

Deze concentraties worden voor vier gebieden in Nederland berekend uit de resultaten van een groot aantal modelberekeningen (voor elke dag vier verschillende tijden) met een aangepaste versie van het MPA-trajectoriënmodel (De Leeuw et al., 1987). Rekening wordt gehouden met de emissies van o.m. VOS en NO_x in geheel Europa, met vorming van ozon uit deze precursors,

met verliezen van ozon en precursors door reacties en droge depositie, en met uitwisseling met lucht uit de vrije troposfeer. De concentraties in deze lucht zijn berekend met een mondiaal model (zie 7.2.1.). De eerste modelresultaten tonen een redelijke overeenstemming met de van dag tot dag gemeten concentraties van ozon (correlatiecoëfficiënt $r = 0,56$ bij 611 meetwaarden).

Tabel 7.13. geeft waarden voor de groeiseizoensgemiddelde concentraties van oxidant ($\text{NO}_2 + \text{O}_3$) en ozon, berekend met dit model voor enkele emissie-scenario's.

Tabel 7.13. Invloed van Europese anthropogene emissies van VOS en NO_x op de groeiseizoensgemiddelde (mei t/m september) concentraties van ozon en oxidant ($\text{NO}_2 + \text{O}_3$), overdag, (10-17 uur) in Nederland. Voorlopige resultaten van berekeningen met het MPA-trajectorie-model (De Leeuw et al., 1987)

Scenario	Groeiseizoensgemiddelde concentratie		
	oxidant (ppb)	ozon ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	
		Volgens model, ongecorrigeerd	Gecorrigeerd met gemeten NO_x concentraties
Basissituatie	43,3	81,7	66,2
40% reductie van VOS	42,1 (-3%)	79,2 (-3%)	64,2 (-3%)
30% reductie van NO_x	42,5 (-2%)	81,4 (-0%)	70,0 (+6%)
30% reductie NO_x , 40% VOS	41,4 (-4%)	79,2 (-3%)	68,0 (+3%)
50% reductie van NO_x	41,7 (-4%)	80,6 (-1%)	72,4 (+9%)
50% reductie NO_x , 40% VOS	40,7 (-6%)	78,6 (-4%)	70,5 (+6%)
50% reductie NO_x , 70% VOS	40,3 (-7%)	77,7 (-5%)	69,7 (+5%)

Een beperking bij deze gegevens is dat de concentraties van NO_x in de modelberekeningen sterk zijn onderschat: De berekende groeiseizoensgemiddelde NO_x -concentraties bedroegen ca. 1-3 ppb, terwijl de waargenomen waarden ca. 10-15 ppb zijn. Dit kan van invloed zijn op zowel de ozonconcentraties op Europese schaal, als op lokale ozonconcentraties in Nederland. Het effect van te lage NO_x -concentraties op de vorming van ozon op Europese schaal is waarschijnlijk klein (enkele procenten, vgl. tabel

7.11.). Veel groter is de plaatselijke invloed in Nederland (zie 3.1.1.); gepoogd is voor dit effect te corrigeren. Daarbij is uitgegaan van de gemeten NO_x -concentraties en de berekende oxidantniveaus. Aangenomen is dat de NO_x -concentraties in Nederland evenredig zijn met de Europese NO_x -emissies en dat de verhouding $\text{NO} \cdot \text{O}_3 / \text{NO}_2$ constant blijft. Gezien deze beperkingen en omdat de studie nog niet is afgerond kunnen de resultaten in tabel 7.13. slechts dienen als een eerste indicatie van de invloed van Europese emissies op de groeiseizoensgemiddelde ozonconcentraties in Nederland. Niettemin zijn er enkele conclusies uit te trekken die aansluiten bij uit metingen verkregen inzichten (zie 7.2.4. en 4.2.4):

- De invloed van Europese emissies op de concentraties van oxidant in Nederland is betrekkelijk gering, vergelijkbaar met die op de zonaal gemiddelde concentraties van ozon in de vrije troposfeer (vgl. tabel 7.11. en 7.13.)
- Reductie van emissies van VOS in Europa leiden tot vermindering van de concentraties van ozon en oxidant in Nederland.
- Reducties van emissies van NO_x in Europa leiden tot verlaging in de concentratie van oxidant, maar ze kunnen met name in gebieden met hogere concentraties van NO_x zoals Nederland, leiden tot verhoging van de ozonconcentratie. Dit wordt veroorzaakt door het in 3.1.1. besproken fotostationaire evenwicht; de vrij geringe verlaging van het oxidantniveau als gevolg van de NO_x -emissiereducties weegt niet op tegen de toename van de ozonconcentratie door de (evenredig met de NO_x -emissies) verlaagde concentraties van NO_x .
- Gelijktijdige reductie van NO_x en VOS met enkele tientallen procenten zal naar verwachting eveneens resulteren in een toename van de ozonconcentratie in Nederland.

7.2.4. Locale en stedelijke schaal

Modellen om de concentratie in stadscentra te berekenen zijn niet voorhanden. De afwijkingen van de eenvoudige fotostationaire relatie (zie 3.1.1.) zijn aanzienlijk, en bovendien afhankelijk van de locale emissies. In het algemeen moet worden verondersteld dat de concentraties van ozon stijgen bij afnemende emissies van NO_x .

Invloed van VOS is naar verwachting op locale schaal niet groot. Alleen

zeer reactieve onverzadigde verbindingen kunnen lokaal invloed hebben op ozonniveaus. Modelberekeningen voor Rijnmond (Besemer en Van den Hout, 1985) geven aan dat deze klasse van verbindingen ondanks de relatief kleine emissies incidenteel in belangrijke mate kunnen bijdragen aan de lokale ozonvorming, met name bij zwakke wind in de zomer. Emissie-reductie van zeer reactieve koolwaterstoffen heeft naar verwachting onder die omstandigheden verlaging van de piekconcentraties van ozon en oxidant tot gevolg.

Een indicatie van de invloed van emissies op de ozonniveaus kan worden verkregen uit vergelijking van concentraties gemeten op werkdagen en in het weekeinde, wanneer de precursor-emissies lager zijn. Voor het station Delft is gevonden (Diederen et al., 1981; Guicherit, 1986) dat de ozon-concentratie in de jaren 1973-1982 gemiddeld 11% hoger was op zondagen dan op werkdagen; concentraties van NO_x en VOS waren ca. 25% lager op zondag. Voor het DCMR-meetpunt Schiedam was de jaargemiddelde ozon-concentratie in de periode 1979-1983 20-27% en in 1982 zelfs 39% hoger dan gemiddeld over maandag t/m vrijdag; op zaterdag waren de concentraties 4-17%, in 1982 zelfs 28% hoger. Dit ging gepaard met een verlaging van de NO_x -concentratie op zondag met 25-35% en op zaterdag met 15-20% (periode 1979-1981). De concentratie van lagere koolwaterstoffen (behalve methaan en acetyleen) zoals gemeten door DCMR was ca. 20% lager op zondag, en ca. 10% lager op zaterdag. Deze gegevens suggereren dat, althans lokaal, de ozon-toename door vermindering van NO-emissies belangrijker is dan de mogelijke afname van de oxidant-concentratie als gevolg van verminderde precursor-emissies (VOS en NO_x).

Ook voor de stations van het Nationaal Meetnet Luchtverontreiniging werd gevonden dat de ozonconcentratie op zondag ca. 7% hoger is dan op werkdagen; in de oxidantconcentraties vond men een dergelijk effect niet (De Leeuw, 1987).

7.3. SAMENVATTING EN CONCLUSIES

In tabel 7.14. en 7.15. is aangegeven hoe groot de emissie van VOS en NO_x in 1985 was en hoe groot deze zouden kunnen zijn in 2000. Bij de emissieprognoses is onderscheid gemaakt in de mate van emissiebeperkende maatregelen. In de variant "zonder Bestrijding" is verondersteld, dat er in 2000 geen maatregelen zijn genomen, ook niet de maatregelen die nu al zijn voorgenomen zoals de strengere eisen t.a.v. de emissies door personenauto's en de AMvB voor grote stookinstallaties. De variant "voorgenomen beleid" beschrijft hoeveel VOS en NO_x er geëmitteerd zullen worden in 2000 als dit voorgenomen beleid wel wordt uitgevoerd.

Tabel 7.14. Emissie van VOS in Nederland in 1985 en 2000 als functie van de mate van emissiebeperkende maatregelen (kton)

Sector	Emissie VOS (kton)				
	1985	2000			
		Zonder bestr.	Voorgenomen beleid	Strengere bestr.	Strengere bestr.
Industrie, proces	120	155	115	105	57
Idem, kleine bedrijven	52	68	51	43	43
Verbrandingsemissies	14	16	16	16	16
Consumptief	70	75	70	70	70
Personenauto-verdamping	20	30	30	6	6
Personenauto-verbranding	140	204	52	52	52
Vrachtauto's	35	44	25	25	25
Tweewielers	14	11	11	11	11
Overig transport	5	5	5	5	5
Totaal antropogeen	470	608	375	333	285
Natuur	14	14	14	14	14
Totaal	484	622	389	347	299

Tabel 7.15. Emissie van NO_x in Nederland in 1985 en 2000 als functie van de mate van emissiebeperkende maatregelen

Sector	Emissie NO _x (kton)				
	1985	Zonder bestr.	Voorgenomen beleid	Strengere bestr.	Strengere bestr.
Industrie, proces	26	10	10	n.b.	n.b.
Verbrandingsemissies	191	280	210	n.b.	n.b.
Transport	309	342	295	n.b.	n.b.
Totaal antropogeen	526	631	515	356	302
Natuur	15	15	15	15	15
Totaal	541	646	530	371	317

Het blijkt dat het mogelijk is door "strengere" c.q. "strengere" bestrijding de emissie van zowel VOS als NO_x terug te dringen tot een niveau dat ligt op 70-60% van het emissieniveau van 1985 (deze twee varianten zijn echter nog niet definitief). De emissie van VOS neemt het sterkste af bij het wegverkeer; in de variant "strengere" bestrijding is ook voor de sector industrie de emissiereductie aanzienlijk. De emissie van NO_x neemt zowel bij stationaire verbrandingsinstallaties als bij mobiele bronnen aanzienlijk af.

In tabel 7.16. zijn de jaarlijkse kosten van de genoemde varianten gegeven.

Tabel 7.16. Kosten van bestrijding van de emissie van VOS en NO_x in 2000 (Mf. per jaar)

Bestrijdingsvariant	Kosten
Voorgenomen beleid	140
Strengere bestrijding	900
Strengere bestrijding	2500

Met behulp van diverse modellen werd de invloed van hypothetische emissiereducties van precursors op de ozon-concentraties geschat.

Op wereldschaal leiden grote NO_x- en VOS-emissiesreducties tot een geringe

afname van de jaar- of seizoensgemiddelde ozon-concentraties; reductie van antropogeen CO is nog minder effectief. Zo leidt een vermindering van wereldemissies van NO_x en CO met 70% en van VOS met 50% tot een afname van het zonaal gemiddelde ozon met ca. 30%.

De invloed van reducties van de emissies van VOS en NO_x in Europa op de groeiseizoensgemiddelde concentraties van ozon in Nederland is vermoedelijk gering: reductie van VOS-emissies in Europa met 40% doen de ozonconcentraties in Nederland met slechts enkele procenten afnemen. Halvering van de Europese NO_x -emissies leidt in de Nederlandse situatie (met relatief hoge NO_x -concentraties) tot een toename van de ozonconcentraties met ca. 10%. Bij gelijke reducties van VOS en NO_x met enkele tientallen procenten is een toename van de groeiseizoensgemiddelde ozonconcentraties in Nederland waarschijnlijk. Meetgegevens voor weekend- en weekdays suggereren eveneens dat (zeker op locale schaal) toename van de gemiddelde ozonconcentratie als gevolg van verminderde NO_x -emissies belangrijker is dan vergelijkbare afname van de oxidant-concentratie door verminderde emissies van VOS en NO_x . De invloed van Europese emissies op de hoge concentraties tijdens episoden is groter. In afwezigheid van deze emissies zouden deze piekconcentraties in Nederland gereduceerd worden met ca. 65%. De invloed van Nederlandse emissies is ca. 10%. Reducties van de VOS-emissies blijken het meest effectief voor de bestrijding van hoge ozonconcentraties. Reducties van Europese NO_x -emissies hebben weinig effect in Nederland; in andere landen kunnen deze reducties zowel tot verlaging als verhoging van de ozonconcentraties leiden.

8. EVALUATIE

8.1. RISICO'S EN RISICOGROEPEN

8.1.1. Risico's voor de mens

Uitsluitend de blootstelling via de inhalatoire route is van betekenis. In hoofdstuk 5 werden ter bescherming tegen aantasting van de longfunctie advieswaarden opgesteld: voor kortdurende blootstelling werd een maximale 1-uur en 8-uur gemiddelde van respectievelijk 160 en 110 $\mu\text{g.m}^{-3}$ voorgesteld. Deze waarden bieden ook voldoende bescherming voor de risicogroepen, zijnde kinderen, mensen die in de buitenlucht grote inspanning leveren (hoog blootstellingsniveau) en mensen met een grotere gevoeligheid zoals personen met astma en allergieën (CARA-patienten) en de zogenaamde "responders". Gezien de maximale waarden van de maximale 1-uur en 8-uur gemiddelde concentraties gedurende het etmaal in de periode 1980-1985 (zoals gemeten op de stations van het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit: zie hoofdstuk 4, tabel 4.1.), respectievelijk 227-431 en 191-350 $\mu\text{g.m}^{-3}$, worden advieswaarden overschreden. Het 1-uur gemiddelde van 160 $\mu\text{g.m}^{-3}$ wordt in de buitenlucht ca. 5% van de dagen overschreden; binnenshuis enkele malen per jaar tijdens episoden. Dit laatste geldt tevens voor de 8-uur gemiddelde waarde van 110 $\mu\text{g.m}^{-3}$; buitenshuis vindt dan naar schatting in 5-10% van de dagen een overschrijding plaats. Op grond van deze gegevens kan niet worden uitgesloten dat bij de huidig optredende ozonniveaus gezondheidkundige effecten optreden. Hierbij dient aangetekend te worden dat de weersomstandigheden welke resulteren in perioden van verhoogde ozon-niveaus (warm en zonnig weer) er juist toe zullen leiden dat een groter deel van de bevolking zich aan de verhoogde concentraties in buitenlucht blootstelt. Tevens zal ademminuut-volume buitenshuis vaak groter zijn dan binnenshuis, resulterend in een grotere dosis geabsorbeerd ozon, waardoor er een groter

risico bestaat.

Het is niet mogelijk de optredende effecten te kwantificeren in termen van b.v. verzuim van school of werk, artsbezoek, ziekenhuisopname e.d.

Het risico van langdurende blootstelling aan concentraties zoals deze b.v. jaargemiddeld ($40-59 \mu\text{g.m}^{-3}$) optreden, is voor de mens vooralsnog onbekend.

8.1.2. Land-, tuin- en bosbouw en veeteelt

Met betrekking tot de cultuurgewassen werden in dit document verschillende advieswaarden opgesteld nl. een 1-uur en een 8-uurwaarde (dagdeel) van respectievelijk van 150 en $65 \mu\text{g.m}^{-3}$ ter voorkoming van met name bladbeschadiging door kortdurende blootstelling, en een advieswaarde gedurende het groeiseizoen van $50 \mu\text{g.m}^{-3}$ ter voorkoming van groei- en opbrengstreducties. Vergelijking met de buitenluchtconcentraties laat niet alleen een forse overschrijding van de 1- en 8-uurswaarde zien, maar ook wordt de advieswaarde voor het groeiseizoen overschreden: de concentraties overdag gemiddeld over het groeiseizoen bedroegen in 1980-1985 ca. $80-95 \mu\text{g.m}^{-3}$. De gestelde 1-uurswaarde wordt in ca. 10-15% van de dagen tijdens het groeiseizoen overschreden; voor de 8-uurswaarde is dit meer dan 50%. Voor het groeiseizoensgemiddelde is de overschrijding meer dan 100%. Hieruit volgt dat bij de heersende ozonconcentraties schade optreedt.

Veranderingen in ozon-niveaus leiden tot veranderingen in het volume van de agrarische produktie (zie 5.2., tabel 5.9.). Als gevolg hiervan verandert ook het aanbod van produkten en daarmee de prijs voor deze produkten, met gevolgen voor producent en consument. In tabel 8.1. zijn de veranderingen in produktiewaarde en in het consumentensurplus (= het verschil tussen het bedrag dat de consument bereid is te betalen en hetgeen hij daadwerkelijk betaalt) weergegeven. Bij de bepaling van de produktiewaarde is rekening gehouden met zowel de verandering in het produktievolume als de daardoor gewijzigde prijs. De totale produktiewaarde van de gewassen verandert

nauwelijks bij de verschillende ozon-niveaus . In het geval dat de ozonconcentratie tot $60 \mu\text{g.m}^{-3}$ daalt, daalt de produktiewaarde met 80 miljoen gulden. Dit is minder dan 1% van de produktiewaarde van 1983. Opvallend is dat de produktiewaarde vrijwel steeds daalt. Bij lagere concentraties wordt de toename van de produktie teniet gedaan door de lagere prijzen, terwijl bij hogere concentraties de hogere prijzen onvoldoende zijn om de afname van het produktievolume te compenseren.

Tabel 8.1. Verandering van produktiewaarde en consumentensurplus in miljoen gulden bij verschillende groeiseizoensgemiddelde ozon-niveaus t.o.v. 1983

Ozon-concentratie ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Verandering van produktiewaarde	Consumentensurplus	
		Totaal	Nederland
60	-80	457	145
70	-35	349	110
80	5	216	68
89 (1983)	0	0	0
90	- 4	- 27	- 9
100	- 7	-285	-92
110	- 2	-562	-180
120	+13	-859	-274

De verandering in produktiewaarde verschilt sterk per gewasgroep. De produktiewaarde van granen, grasland en voedergewassen neemt toe bij dalende ozon-niveaus, maar neemt sterk af bij de teelt van aardappelen en groenten. Ook geldt dat de opbrengstverliezen door ozon bij concentraties boven $100 \mu\text{g.m}^{-3}$ groter zullen zijn dan hier wordt aangegeven, aangezien dan ook de ongevoelige gewassen gaan reageren.

Naast de gevolgen voor de producent zijn de gevolgen voor de consument van belang. Van de verandering in het totale consumentensurplus komt ca. 1/3 ten goede aan de Nederlandse en 2/3 aan buitenlandse consumenten. De verandering van het totale consumentensurplus is bij $60 \mu\text{g.m}^{-3}$ 457 miljoen gulden, waarvan 145 voor Nederlandse consumenten.

Concluderend kan worden gesteld dat een verandering in de groeiseizoensge-

middelste ozonconcentratie relatief weinig invloed heeft op het inkomen van de producent; de negatieve gevolgen van het effect van ozon op de gewasproductie wordt vooral door de consumenten ondervonden.

Met betrekking tot landbouwhuisdieren is het onbekend of de heersende ozonconcentraties economische schade veroorzaken.

8.1.3. Natuurlijke ecosystemen

Kwantitatieve gegevens ontbreken. De risico's voor de natuurlijke vegetatie zijn derhalve moeilijk te schatten: het is niet ondenkbaar dat er verlies van structuur en/of functie optreedt bij lagere ozon-niveaus dan waarbij geen economische schade aan cultuurgewassen wordt verondersteld. Vooralsnog wordt geadviseerd de advieswaarden zoals opgesteld voor cultuurgewassen te hanteren met de aantekening dat deze waarden mogelijk onvoldoende bescherming bieden.

Betreffende de fauna zijn er eveneens onvoldoende gegevens om een risico aan te geven. Gezien de interrelaties met de vegetatie in termen van voeding, schuilplaats e.d., worden indirecte effecten niet uitgesloten.

8.1.4. Materialen

De huidige stand van kennis biedt onvoldoende mogelijkheid om de risico's vast te stellen. Gevoelige materialen zijn kunststoffen. Voor veel van deze gebruiksartikelen geldt echter dat de aantasting door ozon in thans voorkomende concentratie-niveaus de levensduur van deze materialen niet significant beïnvloedt: deze wordt veeleer bepaald door slijtage. Voor andere artikelen geldt dat bij de formulering weerstand tegen aantasting door stoffen als ozon is ingebouwd, bv. autobanden. De kosten van deze preventieve maatregelen worden doorberekend naar de consument: de jaarlijkse kosten voor de Nederlandse consument bedragen 50-100 miljoen gulden.

Ofschoon kunstvoorwerpen (binnenshuis) blootgesteld zijn aan relatief lage ozon-concentraties, wordt gezien de lange blootstellingsduur aantasting niet uitgesloten. Specifieke informatie ontbreekt over schade in termen van materiaalverlies, vermindering van esthetische waarden of restauratiebehoefte.

8.2. EMISSIES EN ADVIESWAARDEN

In hoofdstuk 7 werden scenario's gegeven voor de mogelijke emissiereducties van VOS en NO_x in 2000 bij uitvoering van voorgenomen maatregelen en bij vergaande bestrijding. In tabel 8.2. zijn deze reducties voor Nederland en -tentatief- voor Europa aangegeven en is het effect daarvan op de hoge ozonconcentraties (uurgemiddeld) tijdens episoden in Nederland geschat (vgl. tabel 7.12.).

Tabel 8.2. Schatting van de bereikbare emissiereductie en resulterende reductie van uurgemiddelde ozonconcentraties tijdens episoden in Nederland in het jaar 2000

Beleidsvariant	Emissie-reductie (%)		Resulterende ozon-conc. reductie (%)
	VOS	NO_x	
Voorgenomen beleid			
- in Nederland	20	0	ca. 2
- in Europa	15	0	ca. 8
Zeer strenge bestrijding			
- in Nederland	40	40	ca. 4
- in Europa	30	15	ca.15

De in tabel 8.2. vermelde emissiereducties zijn onvoldoende om overschrijding van de in dit document voorgestelde advieswaarden voor uurgemiddelde ozonconcentraties van $160 \mu\text{g.m}^{-3}$ (5.1.4.) en $150 \mu\text{g.m}^{-3}$ (5.3.3.) te voorkomen. Wel is het mogelijk te vermijden dat in een normale zomer de interim-grenswaarde van $240 \mu\text{g.m}^{-3}$ (tabel 1.3.) op meer dan 5 dagen wordt over-

schreden. Volgens Van den Hout et al. (1985) zou de ozonconcentratie daartoe met ca. 10% moeten afnemen. Emissie-reducties in Nederland zijn daartoe niet voldoende; uitvoering van voorgenomen beleidsmaatregelen in Europa evenmin. Door strenge bestrijding in Europa, leidend tot minimaal 20% reductie van de VOS-emissies, wordt overschrijding in het algemeen voorkomen. Echter in jaren met omstandigheden die gunstig zijn voor het optreden van fotochemische luchtverontreiniging is een reductie van de ozon-niveaus met ca. 25% nodig, hetgeen een vermindering van de Europese VOS-emissies vergt van ca. 60% (Van den Hout, 1985). Overschrijding van de advieswaarden van 150 of 160 $\mu\text{g.m}^{-3}$ uurgemiddeld zou pas te voorkomen zijn bij vermijding van alle antropogene emissies in Europa. In dat geval zouden piekconcentraties (van ca. 200 $\mu\text{g.m}^{-3}$) met ca. 65% worden gereduceerd (tabel 7.11.) tot ca. 70-80 $\mu\text{g.m}^{-3}$, terwijl de groeiseizoensgemiddelde niveaus (waarop deze piekconcentraties zijn gesuperponeerd) met ca. 10% zouden dalen tot ca. 70-85 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Overschrijding van de interim-streefwaarde van 120 $\mu\text{g.m}^{-3}$ als uurgemiddelde (tabel 1.3.) is waarschijnlijk zelfs bij uitsluiting van alle antropogene emissies op wereldschaal niet te voorkomen; dit als gevolg van intrusies van stratosferische lucht in de troposfeer en transport naar het grondniveau (zie bv. UKPORG, 1985).

Het effect van emissie-scenario's op 8-uurgemiddelde ozonconcentraties, waarvoor in dit document advieswaarden van 110 (5.1.4.) en 65 (5.2.4.) $\mu\text{g.m}^{-3}$ zijn voorgesteld, is niet aan te geven. Gezien de huidige maximumwaarden van 190-350 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (tabel 4.1.) is het aannemelijk dat sterke reducties van Europese en mondiale emissies noodzakelijk zijn om overschrijding te voorkomen.

In tabel 8.3. zijn de vermoedelijke wijzigingen in de Nederlandse, Europese en mondiale antropogene emissies en het effect daarvan op de groeiseizoens-

gemiddelde ozonconcentraties in Nederland bij diverse beleidsvarianten tentatief aangegeven. Hierbij is het effect van een toename van het methaan-niveau door toename van antropogene emissies en door de langere levensduur van deze stof in de troposfeer (Isakson en Hov, 1986) niet in rekening gebracht.

Tabel 8.3. Schatting van bereikbare emissie-reducties en resulterende veranderingen in de groeiseizoensgemiddelde ozonconcentraties in Nederland

Beleidsvariant	Emissie-reductie (%)			Resulterende ozon- conc. reductie
	VOS	NO _x	CO	
Voorgenomen beleid				
- in Nederland	-20	0	-20	blijft gelijk of lichte toename
- in Europa	-15	0	-15	
- in de wereld	> 0	> 0	> 0	
Zeer strenge bestrijding				
- in Nederland	-40	-40	-40	toename
- in Europa	-30	-15	-30	
- in de wereld	≥ 0	≥ 0	≥ 0	

Gezien het overheersende effect van mondiale emissies (zie tabel 7.11. en 7.13.) en de verwachte toename van deze emissies wordt verwacht dat de groeiseizoensgemiddelde concentraties in Nederland in het gunstigst geval gelijk blijven; bij strenge aanpak van NO_x-emissies op Europese schaal is een toename in Nederland waarschijnlijk (zie 7.2.3.).

Overschrijding van de in dit document voorgestelde advieswaarde van 50 µg.m⁻³ groeiseizoensgemiddeld (overdag, 10-17 uur; zie 5.2.4.) zou mogelijk alleen door zeer sterk terugdringen van mondiale emissies van VOS, NO_x en CO kunnen voorkomen.

In tabel 8.4. zijn de maatregelen nodig om overschrijding van advieswaarden te voorkomen samengevat. Behalve voor de interim-grenswaarde van 240 µg.m⁻³ uurgemiddeld, zijn de benodigde emissiereducties in de komende tientallen

jaren niet te bereiken.

Tabel 8.4. Advies- en interimwaarden en benodigde emissiereducties

Advies- of interimwaarde (in $\mu\text{g.m}^{-3}$)	Benodigde emissiereductie	In 2000 te bereiken
120 (uur)	onhaalbaar	nee
150 (uur)	ca. 100% Europese emissies van VOS, NO_x , CO	nee
160 (uur)		
240 (uur)	20% Europese VOS; bij ongunstig jaar 60%	ja
110 (8-uur)	zeer sterke Europese of mondiale reducties	nee
65 (8-uur, overdag)		
50 (groei seizoen, overdag)	zeer sterke mondiale reducties	nee

8.3. MEETSTRATEGIE

Gezien de beperkte rol van ozon in bodem en water, alsook de lage concentraties binnenshuis en in stedelijk gebied, dient uitsluitend de aandacht gericht te zijn op de ozon-niveaus in de buitenlucht op landelijk niveau. Thans wordt in het kader van het gemoderniseerde Meetnet Luchtkwaliteit op ca. 34 over het land verspreide stations ozon gemeten. Deze meetpunten zijn mede afgestemd op stations waar stikstofdioxide wordt gemeten in verband met de in hoofdstuk 2 genoemde fotostationaire relatie, waarbij op zeer korte tijdschaal (seconden) de concentraties stikstof(di)oxide en ozon kunnen variëren, terwijl de NO_x - en Ox-concentraties gelijk blijven. Deze stations zijn ruim voldoende om trendmatige veranderingen in de ozonconcentraties te kunnen volgen.

8.4. CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

Geconcludeerd wordt dat zowel de in dit rapport voorgestelde advieswaarden als de interim-streef- en -grenswaarde in Nederland overschreden worden, terwijl door het nemen van emissiebestrijdingsmaatregelen in de komende decennia uitsluitend de interim-grenswaarde van $240 \mu\text{g.m}^{-3}$ (uurgemiddeld) haalbaar zal zijn. Door de overheersende invloed van de mondiale emissies wordt verwacht dat de lange termijn gemiddelde ozonconcentraties verder zullen toenemen. Mede gezien de mogelijk hierdoor te verwachten verstrekende gevolgen op wereldschaal met betrekking tot ondermeer de voedselvoorraad en ecosystemen, wordt aanbevolen:

- op internationaal niveau het verbeteren van het inzicht in de precursor-niveaus en -emissies;
- het in internationaal samenwerkingsverband kwantificeren van de risico's van lange termijn effecten op wereldschaal;
- internationaal overleg gericht op het op wereldschaal streven naar minimaal een stand-still situatie.

9. REFERENTIES

9.1. REFERENTIES HOOFDSTUK 1

ACGIH (1985)

Threshold limit values and biological exposure indices for 1985-86
American Conference of Governmental Industrial Hygienists
Cincinnati

Alink, G.C. (1986)

Ozon- Chemische feitelijkheden; aktuele chemische encyclopedie
KNCV, 36

Horváth, M. L. Bilitzky en J. Hüttner (1985)

Ozone (Monograph 20 of topics in inorganic and general chemistry) (ed.
R.J.H. Clark)
Elsevier, Amsterdam

IDC (1985)

Overzicht normen luchtkwaliteit, MIC-waarden
Interprovinciaal Documentatie Centrum, maart 1985

Kirk-Othmer (1981)

Encyclopedia for Chemical Technology, Third edition,
Wiley & Sons, Vol. 16

Larson, T.V., N.R. Horike and H. Harrison (1978)

Oxidation of sulfur dioxide by oxygen and ozone in aqueous solution: a
kinetic study with significance to atmospheric rate processes
Atm. Environ. 12, 1597-1611

Nationale MAC-lijst (1986)

Blad 145 van de Arbeidsinspectie
DGA, Ministerie van SZW, Voorburg

TNO (1977)

Milieunormen en -criteria
SCMO-TNO, Delft

9.2. REFERENTIES HOOFDSTUK 2

Aalst, R.M. van (1984)

Fotochemische luchtverontreiniging in Nederland. Oorzaken, concentra-
ties en effecten op vegetatie
Rapport R 83/234 MT-TNO, Delft

Besemer, A.C. (1983)

Afbraakmechanismen en levensduur van een aantal belangrijke in de
atmosfeer voorkomende verbindingen
Rapport R 83/234 MT-TNO, Delft

Baars, H.P. (1987)

A 1950-1980 emission inventory of volatile organic compounds (VOC) for
European countries
TNO-MT report R 87/14

Bakkum, A en C. Veldt (1986)

PHOXA emission inventory, tabulated data and comparisons
Draft report TNO-MT

CBS (1984)

Kwartaalbericht milieustatistiek 1984/2

CBS (1985)

Statistisch Bulletin, 8

- CBS (1986a)
Luchtverontreiniging door het wegverkeer 1978-1984
- CBS (1986b)
Statistisch zakboek 1985
- CBS (1987a)
Luchtverontreiniging door het wegverkeer 1985
Kwartaalbericht milieustatistiek 87/2
- CBS (1987b)
Persoonlijke mededeling E. Zonneveld
- Crutzen, P.J. (1986)
Veranderingen in stratosferisch en troposferisch ozon
In: Ozon, fysische en chemische veranderingen in de atmosfeer en de gevolgen
Kluwer, Deventer
- Dirkzwager, A.W. (1986)
Persoonlijke mededeling, DBW/RIZA
- Galbally, I.E. en C.R. Roy (1980)
Destruction of ozone at the earth's surface
Quart. G. R. Met. Soc., 106, 599
- Gidel, L.T. en M.A. Shapiro (1980)
General circulation model estimates of the net vertical flux of ozone in the lower stratosphere and the implications for the tropospheric ozone budget
J. Geophys. Res., 85, 4049
- Hage, H. (1987)
Chronische effecten van ozon nog vrijwel onbekend
Toegepaste Wetenschap, TNO-Magazine, 1
- Havelaar, A.H. (1986)
Persoonlijke mededeling, RIVM, LWL
- Hout, K.D. van den et al. (1985)
Koolwaterstoffen in relatie tot de luchtkwaliteit
(3de basisdocument koolwaterstoffen), rapport CMP 85/03
CMP-TNO Delft
- Huldy, H.J. (1987)
Persoonlijke mededeling TNO-MT
- Janssen, C.A. (1986)
Persoonlijke mededeling, VROM, BWS
- Kirk Othmer (1981)
Encyclopedia for Chemical Technology
Third edition, Wiley & Sons, New York, Vol. 16,
- Kruithof, J.C. (1987)
Persoonlijke mededeling, KIWA
- Logan, J.A., M.J. Prather, S.C. Wofsy et al. (1981)
Tropospheric chemistry: a global perspective
J. Geophys. Res., 86, 7210
- Logan, G.A. (1983)
Nitrogen oxides in the troposphere: global and regional budgets
J. Geophys. Res., 88, 10785
- Logan, J.A. (1985)
Tropospheric ozone: seasonal behavior, trends and anthropogenic influence
J. Geophys. Res., 90, 10463
- Ministerie V&M (1980)
Emissies uit natuurlijke bronnen
Stuurgroep emissiefactoren, VAR 1980/2, Staatsuitgeverij
- Thomas, R. en A.A. Olsthoorn (1987a)
Emissies van vluchtige organische stoffen door bedrijven
RIM-24, R87/9 IvM/VU

- Veldt, C. (1985)
Huidige emissies van koolwaterstoffen
Rapport CMP 85/01 TNO
- WMO (1985)
Atmospheric Ozone 1985, global ozone research and monitoring project
Report nr. 16, Vol. 1
World Meteorological Organisation

9.3. REFERENTIES HOOFDSTUK 3

- Aalst, R.M. van, A.C. Besemer, A.M.H. Bouman, J.H. Duyzer, Th. Lems en G.M. Meyer (1984)
Aged Smog In: Fotochemische luchtverontreiniging, aerosolen en toxiciteit (H.S.M.A. Dieren, ed.)
Rapport TNO CMP 84/31, Delft
- Aalst, R.M. van en H.S.M.A. Dieren (1985)
Removal and transformation processes in the atmosphere with respect to SO₂ and NO_x In: Interregional air pollution modeling, the state of the art (S. Zwerwer en J. van Ham, eds.)
Plenum, New York, 1985
- Aalst, R.M. van (1987)
Invoer, omzetting en verwijdering in modellen . In Ozon, fysische en chemische veranderingen in de atmosfeer en de gevolgen
Kluwer , Deventer
- Arends, B. en J. Slamina (1987)
Persoonlijke mededeling
ECN, 6 maart 1987
- Atkinson, R. en A.C. Lloyd (1984)
Evaluation of kinetic and mechanistic data for modeling of photochemical smog
J. Phys. Chem. Ref. Data 13, 315
- 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
Rapport MT-TNO R 84/61, Delft 1984
- Besemer, A.C. en K.D. van den Hout (1985)
Studie naar de samenhang tussen meteorologische omstandigheden en het optreden van fotochemische luchtverontreiniging in het Rijnmondgebied
Rapport MT-TNO R 85/190, Delft 1985
- Dieren, H.S.M.A., R. Guicherit, L.F. Heidema, J.C.T. Hollander en K.D. van den Hout (1981)
Rapport ter afsluiting van het oxidantiaproject
Rapport IMG-TNO G 1095, Delft
- Duuren, H. van, F.G. Römer, H.S.M.A. Dieren, R. Guicherit en K.D. van den Hout (1981)
Measurements by aeroplane of the distribution of ozone and primary air pollutants
Proceedings of the Second European Symposium on the Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, Italië, Varese, sept./okt. 1981
- Duyzer, J.H. en F. Bosveldt (1986)
Interim-rapport van het project: meting van droge depositie van luchtverontreiniging
Rapport R86/159 MT-TNO, Delft
- Duyzer, J.H., G.M. Meyer en R.M. van Aalst (1986)
Metingen van droge depositie van luchtverontreiniging
Rapport R 86/290 MT-TNO, Delft

- Eerens, H.C., H.J. van de Wiel en K.D. van den Hout (1987)
Technische aspecten van het besluit luchtkwaliteit NO₂
Te verschijnen in publikatiereeks lucht, 1987
- Egmond, N.D. van, H. Kesseboom en R.M. van Aalst (1982)
Relaties tussen NO₂-NO- en O₃-niveau's in de buitenlucht; afleiding
van een NO-grenswaarde
RIV-rapport^x 227905050, 1982
- Garland, J.A. (1983)
Principles of dry deposition; application to acidic species and ozone
VDI-berichte 500, 83
- Guicherit, R. en H. van Dop (1977)
Photochemical production of ozone in Western Europe (1971-1975) and
its relation to meteorology
Atmospheric Environment 11, 145
- Heidema, L.F. en H.L.M. Verhagen (1983)
De droge depositie van luchtverontreiniging
Rapport G 1052, IMG-TNO, Delft
- Hout, K.D. van den (1984)
Interne notitie Phoxa-project PH 10993-003-3, TNO
- Hout, K.D. van, et al. (1985)
Koolwaterstoffen in relatie tot de luchtkwaliteit (3e basisdocument
koolwaterstoffen)
Rapport CMO 85/03 CMO-TNO, Delft 1985
- Levy II, H., J.D. Mahlman, W.G. Moxim en W. Liu (1985)
Tropospheric ozone: the role of transport
J. Geophys. Res. 90, 3753
- Lloyd, A.C., R. Atkinson, F.W. Lurmann en B. Nitta (1983)
Modeling potential ozone impacts from natural hydrocarbons. I.
development and testing of a chemical mechanism for the NO_x-air
photooxidations of isoprene and α -pinene under ambient conditions^x
Atmospheric Environment 17, 1931
- Staehelin, J. (1983)
Ozonzerfall in Wasser: Kinetik der Initierung durch OH- Ionen und
H₂O₂ sowie der Folgereaktionen der CH^{*} und ^{*}O₂-Radikale, Dissertatie,
ETH²Z, Zwitserland
- Staehelin, J. en J. Hoigné (1983)
Reaktionmechanismus und Kinetik des Ozonzerfalls in Wasser in
Gegenwart organische Stoffe
Vom Wasser, 61, 337-348
- Thompson, A.M. en O.C. Zafiriou (1985)
Air-Sea fluxes of Transient Atmospheric Species
J. Geophys. Res., 88, 6696-6708
- Vermetten A.W.M. (1982)
Stratosferische intrusies: een literatuuronderzoek
IMOU-rapport V 82-25

9.4. REFERENTIES HOOFDSTUK 4

- Aalst (1982)
Relaties tussen NO₂ - NO - O₃-niveaus in de buitenlucht;
afleiding van een NO-grenswaarde
RIV-rapport 227905050^x, Bilthoven

- Aalst, R.M. van et al (1983)
Stikstofoxiden in de Nederlandse buitenlucht, fotochemische luchtverontreiniging
Publicatiereeks Lucht nr. 16, Leidschendam
- Aalst, R.M. van (1984)
Fotochemische luchtverontreiniging in Nederland; oorzaken, concentraties en effecten op vegetatie
Rapport R 84/121a, MT-TNO, Delft
- Aalst, R.M. van (1987)
Invoer, omzetting en verwijdering in modellen
In: Ozon, fysische en chemische veranderingen in de atmosfeer en de gevolgen
Kluwer, Deventer
- Beld, L. van den, W.J. de Bruin, H. van Duuren en W.A.J. van Pul (1987)
Concentratie metingen van O_3 en CO_2 in en boven een gewasveld
Rapport KEMA nr. 51514-MOL87-3111²
IOA, Paris
- Bojkov, R.D. (1986)
Surface ozone during the second half of the nineteenth century. G. Climate Appl. Meteor. 25, 343
- Broad, W.J. (1979)
High anxiety over flights through ozone
Science 205, 767
- CBS (1985)
Statistisch zakboek 1984
- Egmond, N.D. van, H. Kesseboom en R.M. van Aalst (1982)
Relaties tussen NO_2 - NO -en O_3 -niveaus in de buitenlucht; afleiding van een NO_x -grenswaarde
RIV-rapport 227905050, Bilthoven
- Erisman, J.W. (1987)
Enkele aspecten van 1-uur- en 8-uurgemiddelde ozonconcentraties in Nederland
Te verschijnen als RIVM-rapport in 1987
- Guicherit, R. (1986)
Ozone on an urban and regional scale, with special reference to the situation in the Netherlands
Proc. Int. Symp., Dubrovnik
- Hage, H. (1987)
Hoe gevaarlijk is ozon op de werkplek?
Toegepaste Wetenschap - TNO magazine 3, januari 1987 p. 6
- Hansen, T.B. en B. Andersen (1986)
Ozone and Other air Pollutants from photocopying machines
Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 47, 659
- Horváth, M., L. Bilitzky en J. Hüttner, 1985
Ozone (topics in inorganic and general chemistry, monograph. 20)
Elsevier, Amsterdam
- Hout, K.D. van den et al (1985)
Koolwaterstoffen in relatie tot de luchtkwaliteit (derde basisdocument koolwaterstoffen)
CMO 85/03, CMP-TNO, Delft
- Hov, O, K.H. Becker, P. Builtjes, R.A. Cox, en D. Kley, (1986)
Evaluation of the photooxidants-precursor relationship in Europe
CEC Air Pollution research report 1
- IOA (1983)
Proceedings of the Symposium of the International Ozone Association
Brussel, 1983
IAO, Paris

- Jansen, J. (1986)
Evaluatie van meetmethoden voor ozon in de atmosfeer
Rapport MT/TNO nr. R86/187
- Knulst, W.P. (1977)
Een week tijd; rapport van een onderzoek naar de tijdsbesteding van de Nederlandse bevolking in oktober 1975
SCP-cahier 10, Sociaal en Cultureel Planbureau, Staatsuitgeverij
- Knulst, W.P., L. Schoonderwoerd (1983)
Waar blijft de tijd; onderzoek naar de tijdsbesteding van Nederlanders
Sociale en Culturele Studies - 4, Sociaal en Cultureel Planbureau
Staatsuitgeverij
- Leeuw, F.A.A.M. de (1987)
Fenomenologie, trends en bronnen van ozon
In: Ozon, fysische en chemische veranderingen in de atmosfeer en de gevolgen
Kluwer, Deventer
- Logan, J.A., M.G. Prather, S.C. Wofsy en M.B. McElroy (1981)
Tropospheric chemistry: a global perspective
J. Geophys. Res., 86, 7210
- Logan, J.A. (1985)
Tropospheric ozone: seasonal behaviour, trends and anthropogenic influence
J. Geophys. Res., 90, 10463
- Nazaroff, W.W. en G.R. Cass (1986)
Mathematical modelling of chemically reactive pollutants in indoor air
Environm. Sci. Technol. 20, 924
- NNI (1981)
Luchtzuiverheid - de toepassing van gasfasetitratie bij de ijking van meetmethoden voor stikstofmonoxide, stikstofdioxide en ozon
NEN 2045
- NNI (1982a)
Luchtkwaliteit - bereiding van lage, constante ozonconcentraties in lucht
NEN 2047
- NNI (1982b)
Luchtkwaliteit - referentiemethode voor de bepaling van ozon in lucht. Fotometrische bepaling na absorptie in kaliumjodide-thiosulfaatoplossing
NEN 2037
- Paul, R.A., T. Johnson, A. Pope en A. Ferdo (1986)
The NAAQS exposure model (NEN) applied to ozone
Draft report to USEPA, Februari 1986
- Rombout, P.J., P.J. Liroy en B.D. Goldstein (1986)
Rationale for an eight-hour ozone standard
J. Air. Pollut. Control. 36, 913
- Slob, W. en J.W. Erisman
Naar een expositiemodel voor ozon
Te verschijnen als RIVM-rapport in 1987
- Staehelin, J. (1983)
Ozonzerfall in Wasser: Kinetik der Initiierung durch OH-Ionen und H_2O_2 sowie der Folgereaktionen der OH und $^{\bullet}O_2$ -Radikale, Dissertatie, ETH-Z, Zwitserland
- Staehelin, J. en J. Hoigné (1983)
Reaktionsmechanismus und Kinetik des Ozonzerfalls in Wasser in Gegenwart organische Stoffe
vom Wasser, 61, 337-348

- Thompson, A.M. en O.C. Zafirou (1985)
Air-Sea Fluxes of Transient Atmospheric Species
J. Geophys. Res., 88, 6696-6708
- Turner, N.C., P.E. Waggoner en S. Rich (1974)
Removal of ozone from the atmosphere by soil and vegetation
Nature 250, 486
- Wal, J.F. van der (1985)
Exposures of welders to fumes, Cr, Ni and gases in Dutch industries
Ann. Occup. Hyg. 29, 377
- Wal, J.F. van der (1986)
Further studies on the exposure of welders to fumes, Cr, Ni, and gases in Dutch industries: plasma welding and cutting of stainless steel
Ann. Occup. Hyg. 30, 153
- Wiel, H.J. van de, H.F.R. Reijnders, B. Seifert, H. Gies, R.W. Lanting en W. Rudolf (1979)
International comparative programme on ozone reference methods
Atm. Env. 13, 55-557
- Yocum, J.E. (1982)
Indoor-outdoor air quality relationships, a critical review
J. Air. Pollut. Control. Assoc. 32, 500

9.5. REFERENTIES HOOFDSTUK 5

- Abraham, W.M., A.J. Januszkiewicz, M. Mingle et al. (1980)
Sensitivity of bronchoprovocation and tracheal mucous velocity in detecting airway responses to ozone
Appl. Physiol. respir. Environ. Exercise Physiol., 48, 789-793
- Adams, W.C. en E.S. Schelegle (1983)
Ozone toxicity effects consequent to prolonged, high intensity exercise in trained endurance athletes
J. Appl. Physiol. Respir. Environ. Exercise Physiol., 55, 805-812
- Amdur, M.O., V. Ugro en D.W. Underhill (1978)
Respiratory response of guinea pigs exposed to ozone alone and with sulfur dioxide. Am. Hyg. Assoc. J., 39, 958-961
- Angell, J.K. en J. Korshover (1983)
Global variation in total ozone and layer-mean ozone: an update through 1981
Journal of Climate and Applied Meteorology, 22, 1611
- Aranyi, C., S.C. Vana, P.T. Thomas et al. (1983)
Effects of subchronic exposure to a mixture of O₃, SO₂ and (NH₄)₂SO₄ on host defenses of mice
J. Toxicol. Environ. Health, 12, 55-71
- Arndt, U. et al. (1982)
Die Beteiligung von Ozon an der Komplexkrankheit der Tanne (Abies alba Mill.) - eine prüfenswerte Hypothese Staub- Reinhalt Luft, 42/6, 243-247
- Ashmore, M. et al. (1985)
The role of ozone in forest damage in West Germany
Ambio, 14/2, 81-87
- Atwal, O.S. en T. Wilson (1974)
Parathyroid gland changes following ozone inhalation
A morphologic study
Arch. Environ. Health 28, 91-100

- Atwal, O.S., B.S. Samagh en M.K. Bhatnagar (1975)
A possible autoimmune parathyroiditis following ozone inhalation
II. A histopathologic ultrastructural and immunofluorescent study
Am. J. Pathol. 80, 53-68
- Avol, E.L., W.S. Linn, D.A. Shamoo et al. (1983)
Acute respiratory effects of Los Angeles smog in continuously exercising adults
J. Air. Pollut. Control Assoc. 33, 1055-1060
- Barry, R.G. en R.J. Chorley (1976)
Atmosphere, weather and climate
Methuen & Co. Ltd., 432 pp
- Barry, B.E., F.J. Miller en J.D. Crapo (1983)
Alveolar epithelial injury caused by inhalation of 0.25 ppm ozone
In: Lee, S.D., Mustafa, M.G., Mehlman, M.A., eds. International symposium on the biomedical effects of ozone and related photochemical oxidants;
March 1982; Pinehurst, N.C., Princeton, N.J.: Princeton Scientific Publishers, Inc; pp. 299-309
- Bartlett, D., C.S. Faulkner II en K. Cook (1974)
Effect of chronic ozone exposure on lung elasticity in young rats
J. Appl. Physiol. 37, 92-96
- Bates, D (1987)
Persoonlijke mededeling
Hannover
- Bhatnagar, R.S., M.Z. Hussain, K.R. Sorensen (1983)
Effect of ozone on lung collagen biosynthesis
In: Lee, S.D., Mustafa, M.G., Mehlman, M.A., eds. International symposium on the biomedical effects of ozone and related photochemical oxidants; March 1982; Pinehurst, N.C., Princeton, N.J.: Princeton Scientific Publishers, Inc.; pp. 311-321
- Blum, U. et al. (1982)
Effects of multiple O₃ exposures on carbohydrate and mineral contents of Ladino clover
Environ. and Experim. Bot. 22/2, 143-154
- Blum, U. et al. (1983a)
The effects of ozone on fescue-clover forage regrowth, yield and quality
Envi. Exp. Bot. 23/2, 121-132
- Blum, U. et al. (1983b)
Investigation of ozone (O₃) effects on ¹⁴C distribution in Ladino clover
Env. Exp. Bot. 23/4, 369-378
- Boorman, G.A., L.W. Schwartz en D.L. Dungworth (1980)
Pulmonary effects of prolonged ozone insult in rats
Morphometric evaluation of the central acinus
Lab. Invest. 43, 108-115
- Bree, L. van, S.H. Heisterkamp, M. Marra et al. (1986)
Preliminary animal toxicity studies towards an exposure-response model for short-term ozone exposure
RIVM rapport nr.: 668306 002, december 1986
- Breemen, N. van et al. (1982)
Soil acidification from atmospheric ammonium sulphate in forest canopy throughfall
Nature, 299, 5833, 548-550
- Brinkman, R., H. Lamberts en T. Veninga (1964)
Radiometric toxicity of ozonized air
Lancet, 1, 133-136

- Calabrese, E.J., G.S. Moore en E.L. Greenwald (1983)
Ozon-induces decrease of erythrocyte survival in adult rabbits. In
Lee, S.D., Mustaf, M.G. Mehlman, M.A., eds. International symposium on
the biomedical effects of ozone and related photochemical oxidants;
March 1982; Pinehurst, NC; Princeton, NJ: Prineton Scientific Publis-
hers,
Inc.; pp. 103-117
- Campbell, G.G., G.C. Shurr, D.E. Slawikowski en J.W. Spence (1974)
Assessing air pollution damage to coatings
J. Paint tech., 46, 59-71
- Campbell, K.I. en R.H. Hilsenroth (1976)
Impaired resistance to toxin in toxoid-immunized mice exposed to ozone
or nitrogendioxide
Clin. Toxicol 9, 943-954
- Castleman, W.L., W.S. Tyler en D.L. Dungworth (1977)
Lesions in respiratory bronchioles and conducting airways of monkeys
exposed to ambient levels of ozone
Exp. Mol. pathol. 26, 384-400
- Castleman, W.L., D.L. Dungworth, L.W. Schwartz et al. (1980)
Acute respiratory bronciolitis: an ultrastructural and autoradiogra-
phic study of epithelial cell injury and renewal in rhesus monkeys
exposed to ozone
Am. J. Pathol. 98, 811-840
- Chappelka III, A.H. et al. (1985)
Growth response of yellow-poplar (Liriodendron tulipifera L.)
seedlings to ozone, sulfur dioxide, and simulated acidic precipita-
tion, alone and in combination
Env. Exp. Bot. 25, 233-244
- Chiment, J.J. et al. (1986)
Glutathione as an indicator of SO₂-induced stress in soybean
Env. Exp. Bot. 26/2, 147-152
- Chow, C.K., C.J. Dillard en A.L. Tappel (1974)
Glutathione peroxidase system and lysozyme in rats exposed to ozone or
nitrogendioxide
Environ res. 7, 311-319
- Chow, C.K., M.G. Mustafa, C.E. Cross et al. (1975)
Effects of ozone exposure on the lungs and the erythrocytes of rats
and monkeys: relative biochemical changes
Environ. Physiol. Biochem 5, 142-146
- Chow, C.K., M.Z. Hussain, C.E. Cross et al. (1976)
Effect of low levels of ozone on rats lungs
I. Biochemical responses during recovery and reexposure
Exp. Mol. Pathol. 25, 181-188
- Clemons, G.K. en J.F. Garcia (1980a)
Endocrine aspects of ozone exposure in rats
Arch. Toxicol. Suppl. 4, 301-304
- Clemons, G.K. en E.F. Garcia (1980b)
Changes in thorid function after short-term ozone exposure in rats
J. Environ. Pathol. Toxicol. 4, 359-369
- Coffin, D.L., E.J. Blommer en D.E. Gardner (1967)
Effect of air pollution on alteration of susceptibility to pulmonary
infections
In: Proceedings of the third annual conference on atmospheric conta-
mination in confined spaces; Dayton, O.H.
Wright-Patterson Air Force Base, O.H.: Aerospace Medical Research
Laboratories; pp. 71-80; AMRL-TR-67-200

- Coffin, D.L., D.E. Gardner en R.S. Holzman (1968)
Influence of ozone on pulmonary cells
Arch. Environ. Health 16, 633-636
- Coffin, D.L. en D.E. Gardner (1972)
Interaction of biological agents and chemical air pollutants
Ann. Occup. Hyg. 15, 219-235
- Cornelius, R. en K. Markan (1984)
Interferenz von Urtica urens L. und Chenopodium Album L. unter Ozoneinfluss
Angew. Botanik, 58, 195-206
- Costa, D.L., R.S. Kutzman, J.R. Lehmann et al. (1983)
A subchronic multi-dose ozone study in rats
In: Lee, S.D., Mustafa, M.G., Mehlman, M.A. eds. International symposium on the biomedical effects of ozone and related photochemical oxidants; March 1982: Pinehurst, N.C., Princeton, N.J.: Princeton Scientific Publishers, Inc.; pp. 369-393
- Crutzen, P.J. (1985)
The role of the tropics in atmospheric chemistry
The United Nations University International Conference on Climatic, Biotic and Human Interactions in the Humid Tropics, 26 febr.-1 March 1985
Instituto de Pesquisas Espaciais - INPE Sao José dos Campos, S.P. Brazil
- DeLucia, A.J., M.G. Mustafa, C.E. Cross et al. (1975)
Biochemical and morphological alterations in the lung following ozone exposure
In Rai, C.; Spielman, L.A., eds. Air: I. Pollution control and clean energy; 1973; New Orleans, L.A.; Detroit, M.I.; Philadelphia, P.A.; Vancouver, British Columbia. New York, N.Y.: American Institute of Chemical Engineers; pp. 93-100
(AIChE symposium series: no. 147, v. 71)
- Dignon, J. en S. Hameed (1985)
A model investigation of the impact of increases in anthropogenic NO_x emissions between 1967 and 1980 on tropospheric ozone
Journal of Atmospheric Chemistry, 3, 491-506
- Dimeo, M.J., M.G. Glenn, M.J. Holtzamn et al. (1981)
Threshold concentration of ozone causing an increase in bronchial reactivity in humans and adaptation with repeated exposures
Am. Rev. Respir. Dis. 124, 245-248
- Dowell, A.R., L.A. Lohrbauer, D. Hurst et al. (1970)
Rabbit alveolar macrophage damage caused by in vivo ozone inhalation
Arch. Environ. Health. 21, 121-127
- Dureck, Th. A. et al. (1986)
Effects of SO₂, NO_x and O₃ in combination on the yield and reproduction of Silene cucubalus populations
J. Plant Physiol., 122, 97-106
- Easton, R.E. en S.D. Murphy (1967)
Experimental ozone preexposure and histamine
Arch. Env. Health 15, 160-166
- Eerden, L.J. van der, A.E.G. Tonneijck en J.H.M. Wijnands (1986)
Economische schade door luchtverontreiniging aan de gewasteeit in Nederland
IPO rapport r 324
- Ehrlich, R., J.C. Findlay, J.D. Fenters et al. (1977)
Health effects of short-term inhalation of nitrogendioxide and ozone mixtures
Environ. Res. 14, 223-231

- Ehrlich, R., J.C. Findlay, J.D. Fenters et al. (1979)
Effects of repeated exposures to peak concentrations of nitrogen-dioxide and ozone on resistance to streptococcal pneumonia
J. Toxicol. Environ. Health 5, 631-642
- Ellenberg, H. (1986)
Immissionen- Produktivität der Krautschicht-Populations dynamik des Rehwilds: Ein Versuch zum Verständnis ökologischer Zusammenhänge
Natur und Landschaft, 61/0, 335-340 & Z. Jagdwiss, 32, 171-183
- Endress, A.G. en S.L. Post (1985)
Altered feeding preference of mexican bean beetle Epilachna varivestis for ozonated soybean foliage
Environ. Pollut. Ser A., 39, 9-16
- E.P.A. Environmental Protection Agency (1984)
Air quality criteria for ozone and other photochemical oxidants Research Triangle Park N.C.
EPA, 600/8-84-020A
- Erisman, J.W. (1987)
Enkele aspecten van 1-uur en 8-uur gemiddelde ozon concentraties in Nederland.
R.I.V.M. rapport
- Ernst, W.H.O. et al. (1985)
Ecotypic response of Silene cucubalus to air pollutants (SO_2 , O_3)
J. Plant Physiol., 118, 439-450
- Eustis, S.L., L.W. Schwartz, P.C. Kosch et al. (1981)
Chronic bronchiolitis in nonhuman primates after prolonged ozone exposure
Am. J. Pathol. 105, 121-137
- Evans, M.J., L.V. Johnson, R.J. Stephens et al. (1976b)
Cell renewal in the lungs of rats exposed to low levels of ozone
Exp. Mol. Pathol. 24, 70-83
- Farrell, B.P., H.D. Kerr, T.J. Kulle et al. (1979)
Adaptation in human subjects to the effects of inhaled ozone after repeated exposure
Exposure. Am. Rev. Respir. Dis. 119, 725-730
- Feenstra, J.F., (1982)
Cultuurgoederen en luchtverontreiniging, schade door luchtverontreiniging aan monumenten, kunstvoorwerpen, archieven en gebouwen
Publikatiereeks Lucht no. 1
Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer
- Fletcher, B.L. en A.L. Tappel (1973)
Protective effects of dietary alphatocopherol in rats exposed to toxic levels of ozone and nitrogen dioxide
Environ. Res. 6, 165-175
- Folinsbee, L.J., B.L. Drinkwater, J.F. Bedi et al. (1978)
The influence of exercise on the pulmonary changes due to exposure to low concentrations of ozone
In: Folinsbee, L.J., Wagner, J.A., Borgia, J.F., Drinkwater, B.L., Gliner, J.A., Bedi, J.F. eds. Environmental stress: individual human adaptations
New York, NY: Academic Press, 125-145
- Folinsbee, L.J., J.F. Bedi en S.M. Horvath (1984)
Pulmonary function changes in trained athletes following 1-hour continuous heavy exercise while breathing 0.21 ppm ozon
J. Appl. Physiol.: Respir. Environ. Exercise Physiol.: in press
- Fukase, O., H. Watanaba en K. Isomura (1979)
Effects of exercise on mice exposed to ozone
Arch. Environ. Health 33, 198-200

- Freeman, G., R.J. Stephens, D.L. Coffin et al. (1983)
Changes in dog's lungs after long-term exposure to ozone
Arch. Environ. Health 26, 209-216
- Galbally, I.E. en C.R. Roy (1980)
Destruction of ozone at the earth's surface
Quarterly J. Royal Met. Soc. 106, 599-620
- Gardner, D.E., J.W. Illing, F.J. Miller et al. (1974)
The effect of ozone on pentobarbital sleeping time in mice
Res. Commun. Chem. Pathol. Pharmacol. 9, 689-700
- Gezondheidsraad (1984)
Advies inzake oxiderende stoffen ontstaan bij fotochemische luchtver-
ontreiniging
Advieswaarde voor de kwaliteit van buitenlucht, 's Gravenhage
- Gliner, J.A., S.M. Horvath en L.J. Folinsbee (1983)
Pre-exposure to low ozone concentrations does not diminish the
pulmonary function response on exposure to higher ozone concentration
Am. Rev. Respir. Dis. 127, 51-55
- Goldstein, B.D., S.J. Hamburger, G.W. Falk et al. (1977)
Effect of ozone and nitrogendioxide on the agglutination of rat
alveolar macrophages by concanavalin
A. Life. Sci. 21, 1637-1644
- Goldstein, E., W.S. Tyler, P.D. Hoeprich et al. (1971a)
Ozone and the antibacterial defense mechanisms of the murine lung
Arch. Intern. Med. 128, 1099-1102
- Goldstein, E., W.S. Tyler, P.D. Hoeprich et al. (1971b)
Adverse influence of ozone on pulmonary bactericidal activity of
murine lungs
Nature (London) 229, 262-263
- Gordon, T. en M.O. Amdur (1980)
Effects of ozone on respiratory response of guinea pigs to histamine
J. Toxicol. Environ. Health 6, 185-195
- Graedel, T.E., J.P. Franey en G.W. Kammlott (1984)
Ozone- and photon-enchace atmospheric sulfidation of copper
Science, 224, 599-601
- Graedel, T.E. en R. McGill (1986)
Degradation of materials in the atmosphere
Environ. Sci. Technol., 20, 1093-1100
- Graham, J.A., D.B. Menzel, F.J. Miller et al. (1981)
Influence of ozone on pentobarbital-induced sleeping time in mice,
rats, and hamsters
Toxicol. Appl. Pharmacol. 61, 64-73
- Guderian, R. (ed.) (1985)
Air Pollution by Photochemical Oxidants
Ecological studies vol. 52
Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo
- Hadley, J.G., D.E. Gardner, D.L. Coffin et al. (1977)
Enhanced binding of autologous cells to the macrophage plasma membrane
as a sensitive indicator of pollutant damage
In: Sanders, C.L., Schneider, R.P., Dagle, G.E., Ragan, H.A., eds.
Pulmonary macrophage and epithelial cells: Proceedings of the six-
teenth annual Hanford biology symposium; September 1976; Richland,
W.A. Washington, D.C.: Energy Research and Development Administration;
1-21 (ERDA symposium series: 43)
- Hammer, D.I., V. Hasselblad, B. Portnoy et al. (1974)
Los Angeles student nurse study
Daily symptom reporting and photochemical oxidants
Arch. Environ. Health, 28, 255-260

- Haylock, J.C. en J.L. Rush (1978)
 Studies on the ozone fading of anthraquinone dyes on nylon fibers
 Part II: In service performance
 Text. Res. J., 48, 143-9
- Haynie, F.H. (1981)
 Geciteerd in McCarthy 1981
- Haynie, F.H. en J.W. Spence (1984)
 Air pollution damage to criterion household paints
 J. Air Pollution Control Assoc., 34, 941-944
- Hazucha, M., F. Silverman, C. Parent et al. (1973)
 Pulmonary function in man after short-term exposure to ozone
 Arch. Environ. Health, 27, 183-188
- Hazucha, M., F. Silverman, C. Parent et al. (1983)
 Pulmonary function in man after short-term exposure to ozone
 Arch. Environ. Health, 27, 183-188
- Heagle, S.S. (1982)
 Interactions between air pollutants and parasitic plant diseases
 In: M.H. Unswort en D.P. Ormrod (Eds), Effects of gaseous air
 pollution in agriculture and horticulture, Butterworths, Londen, 333-
 348
- Heck, W.W. en C.S. Brandt (1977)
 Effects on vegetation: Native crops, forest
 In: Air pollution, vol. II, Academic Press, Londen, New York, 157-229
- Hinrichsen, D. (1986)
 Multiple pollutants and forest decline
 Ambio, 15/5, 258-265
- Hofstra, G., A.E.G. Tonneijck en O.B. Allen (1985)
 Cumulative effects of low levels of SO₂ on O₃ sensitivity in bean and
 cucumber
 Atmos. Environ., 19, 195-198
- Heichlen, J. (1976)
 Atmospheric chemistry
 Academic Press, New York, San Fransisco, London 1976, 406
- Horstman, D.H. en Folinsbee L.J. (1986)
 Persoonlijke mededeling aan P. Rombout
- Holtzman, M.I., J.H. Cunningham, J.R. Sheller et al. (1979)
 Effect of ozone on bronchial reactivity in atopic and nonatopic
 subjects
 Am. Rev. Respir. Dis., 120, 1059-1067
- Horvath, S.M., J.A. Gliner en J.A. Matsen-Twisdale (1979)
 Pulmonary function and maximum exercise responses following acute
 ozone exposure
 Aviat. Space Environ. Med., 40, 901-905
- Horvath, S.M. (1981)
 Impact of air quality on exercise performance
 Exercise Sport Sci. rev. Rev., 9, 265-296
- Hurst, D.J., D.E. Gardner en D.L. Coffing (1970)
 Effect of ozone on acid hydrolases of pulmonary alveolar macrophages
 Res. J. Reticuloendothel. Soc., 8, 288-300
 Soc., 8, 288-300
- Hurst, D.J., D.E. Gardner en D.L. Coffin (1970)
 Ozone effect on lysosomal hydrolysases of alveolar macrophages in
vitro
 Arch. Intern. Med., 127, 1059-1063
- Hussain, M.Z., M.G., Mustafa, C.K. Chow et al. (1976a)
 Ozoneinduced increase of lung pyroline hydroxylase activity and
 hydroxyproline content. Chest 69 (Suppl. 2): 273-275

- Hussain, M.Z., C.E. Cross, M.G. Mustafa et al. (1976b)
Hydroxyproline contents and prolyl hydroxylase activities in lungs of rats exposed to low levels ozone
Life Sci. 18, 897-904
- Ibrahim, A.L., Y.C. Zee en J.W. Osebold (1980)
The effects of ozone on the respiratory epithelium of mice
II. Ultrastructural alterations
J. Environ. Pathol. Toxicol., 3, 251-258
- Jacobson, J.S. (1977)
The effects of the photochemical oxidants on vegetations
VDI Berichte, 270, 163-173
- Jacobson, J.S. (1982)
Ozone and the growth and productivity of agricultural crops
In: M.H. Unsworth en D.P. Ormrod (Eds), *Effects of gaseous air pollution in agriculture and horticulture*, Butterworths, Londen, 293-304
- Jeffords, M.R. en A.G. Endress (1984)
Possible role of ozone in tree defoliation by the gypsy moth (*lepidoptera: Lymantriidae*)
Env. Entom., 13/5, 1249-1252
- Kagawa, J. en T. Toyama (1975)
Photochemical air pollution: its effects on respiratory function of elementary school children
Arch. Environ. Health, 30, 117-122
- Kagawa, J., T. Toyama en M. Nakaza (1976)
Pulmonary function test in children exposed to air pollution
In: Finkel, A.J., Duel, W.C., eds. *Clinical implications of air pollution research: proceedings of the 1974 air pollution medical research conference; December 1974; San Francisco, CA.* Acton, MA: Publishing Sciences Group, Inc: 305-320
- Kagawa, J. (1983)
Effects of ozone and other pollutants on pulmonary function in man
In: Lee, S.D., Mustafa, M.G., Mehlman, M.A., eds. *International symposium on the biomedical effects of ozone and related photochemical oxidants; March 1982; Pinehurst, NC* Princeton, NJ: Princeton Scientific Publishers, Inc.; 411-422
- Kavlock, R., G. Daston en C.T. Grabowski (1979)
Studies on the developmental toxicity of ozone
I. Prenatal effects
Toxicol. Appl. Pharmacol., 48, 19-28
- Kehrl, H.R., M.J. Hazucha, J.J. Solic en P.A. Bromberg (1985)
Responses of subjects with chronic pulmonary disease after exposures to 0.3 ppm ozone
Am. Rev. Respir. Dis., 131, 719-724
- Kenoyer, J.L., R.F. Phalen en J.R. Davis (1981)
Particle clearance from the respiratory tract as a test of toxicity: effect of ozone short and long term clearance
Exp. Lung Respir., 2, 111-120
- Kerr, H.D., T.J. Kulle, M.L. McIlhany en P. Swidersky (1975)
Effects of ozone on pulmonary function in normal subjects
Am. Rev. Respir. Dis., 111, 763-773
- Kochhar, M. et al. (1982)
Effects of fescue *Festuca arundinacea* and/or clover *Trifolium repens* debris and fescue leaf leachate on clover as modified by ozone and *Rhizoctonia solani*
Environ. Pollut. Ser. A., 28, 255-264

- Koenig, J.Q., D.S. Covert en M.S. Morgan et al. (1985)
Acute effects of 0.12 ppm ozone or 0.12 ppm nitrogen dioxide on pulmonary function in healthy and asthmatic adolescents
Am. Rev. Respir. Dis., 132, 648-651
- Köning, J., H. Rommelt en H. Koenele (1980)
Changes in the bronchial reactivity of humans caused by the influence of ozone
Arbeitsmed. Sozialmed. Praeventivmed., 151, 261-263
- Koningberg, A.S. en C.H. Bachman (1970)
Ozonized atmosphere and gross motor activity of rats
Int. J. Biometeorol., 14, 261-266
- Kulle, T.J., L.R. Sauder, H.D. Kerr et al. (1982b)
Duration of pulmonary function adaptation to ozone in humans
Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 43, 832-837
- Kulle, T.J., J.H. Milman, L.R. Sauder et al. (1984)
Pulmonary function adaptation to ozone in subjects with chronic bronchitis
Environ. Res., 34, 55-63
- Kulle, T.J. L.R. Sauder, J.R. Hebel et al. (1985)
Ozone response relationships in healthy nonsmokers
Am. Rev. Respir. Dis., 132, 36-41
- Landolt, W. en Th. Keller (1985)
Uptake and effects of air pollutants on woody plants
Experientia, 41, 301-310
- Last, J.A., D.B. Greenberg en W.L. Castleman (1979)
Ozone-induced alterations in collagen metabolism of rat lungs
Toxicol. Appl. Pharmacol., 51, 247-258
- Last, J.A., K.M. Reiser, W.S. Tyler et al. (1984)
Long-term consequences of exposure to ozone
I: Lung collagen content
toxicol. Appl. Pharmacol., 72, 11-118
- Lebowitz, M.D., M.K. O'Rourke, R. Dodge et al. (1982)
The adverse health effects of biological aerosols, other aerosols, and indoor microclimate on asthmatics and non-asthmatics
Environ. Int., 8, 375-380
- Lebowitz, M.D., C.J. Holberg en R.R. Dodge (1983)
Respiratory effects on populations from low level exposures to ozone
Presented at: 34th annual meeting of the Air Pollution Control Association; June; Atlanta GA. Pittsburg, PA: Air Pollution control Association; paper no. 83-12.5.
- Lebowitz, M.D. (1984)
The effects of environmental tobacco smoke exposure and gas stoves on daily peak flow rates in asthmatic and non-asthmatic families
Eur. J. Respir. Dis., 65 (suppl. 133), 90-97
- Lee, L.Y., E.R. Bleecker en J.A. Nadel (1977)
Effect of ozone on bronchomotor response to inhaled histamine aerosol in dogs
J. Appl. Physiol. Respir. Environ. Exercise Physiol., 43, 626-631
- Lee, L.Y., C. Dumont, T.D. Djokic et al. (1979)
Mechanism of rapid shallow breathing after ozone exposure in conscious dog
J. Appl. Physiol. Respir. Environ. Exercise Physiol., 46, 1108-1109
- Lee, S.D., J.M. Kawecki en G.K. Tannahill (1985)
Evaluation of the scientific basis for ozone/oxidants standards
J. Air. Pollut. Contr. Assoc., 35, 1025-1032

- Lefohn, A.S. en D.P. Ormrod (1984)
A review and assessment of the effects of pollutant mixtures on vegetations
Research recommendations, EPA-600/3-84-037
- Levine, J.S. (1985)
The photochemistry of atmospheres
Academic Press, London 1985, 518
- Levy, H., J.D. Mahlman en W.J. Moxim (1985)
Tropospheric ozone: The role of transport
Journal of Geophysical Research, 90, D2p, 3722-3753
- Lindvall, T. (1985)
Recommendations for air quality standards for nitrogen dioxide and ozone
Scan J. Work Environ Health, 11, Suppl. 3, 3-9
- Linn, W.S., R.D. Buckley, C.E. Spier et al. (1979)
Health effects of ozone exposure in asthmatics. Am. Rev. Respir. Dis., 117, 835-843
- Linn, W.S., M.P. Jones, E.A. Bachmayer et al. (1980)
Short-term respiratory effects of polluted air: a laboratory study of volunteers in a high-oxidant community
Am. Rev. Respir. Dis., 121, 243-252
- Linn, W.S., Y.T.C. Chang, D.R. Julin et al. (1982a)
Short-term human health effects of ambient air in a pollutant source area
Lung, 160, 219-227
- Linn, W.S., D.A. Medway, U.T. Anzar et al. (1982b)
Persistence of adaptation to ozone in volunteers exposed repeatedly over six weeks
Am. Rev. Respir. Dis., 125, 491-495
- Linn, W.S., E.L. Avol en J.D. Hackney (1983a)
Effects of ambient oxidant pollutants on humans: a movable environmental chamber study
In: Lee, S.D., Mustafa, M.G., Mehlmann, M.A., eds. International Symposium on the biomedical effects of ozone and related photochemical oxidants; March 1982, Pinehurst, N.C. Princeton, NJ: Princeton Scientific Publishers Inc., 125-137 (Advances in modern toxicology: vol. 5)
- Linn, W.S., D.A. Shamoo, T.G. Venet et al. (1983b)
Response to ozone in volunteers with chronic obstructive pulmonary disease
Arch. Environ. Health, 38, 278-283
- Linzon, S.N., R.G. Pearson, J.A. Donnan en F.M. Durham (1984)
Ozone effects on crops in Ontario and related monetary values
Ontario Ministry of the Environment, ARB-13-84-Phyto
- Lioy, P.J., T.A. Vallmuth en M.L. Rippmann (1985)
Persistence of peak flow decrement in children following ozone exposures exceeding the national ambient air quality standard
Air. Pollut. Contr. Assoc., 35, 1068-1071
- Loveren, H. van, P.J.A. Rombout, D. van Soelingen et al. (1986)
Effects of ozone exposure on the defense to a respiratory *Listeria monocytogenes* infection in the rat
RIVM rapportnr. 158303 002, augustus 1986
- Loveren, H. van, S.J. Sc. Wagenaar, J.A.M.A. Dormans et al. (1987)
Effects of ozone exposure on pathological lesions due to a respiratory *Listeria monocytogenes* infection in the rat
RIVM rapportnr. 158303 003, maart 1987

- Lum, H., L.W. Schwartz, D.L. Dungworth et al. (1978)
A comparative study of cell renewal after exposure to ozone or oxygen response of terminal bronchiolar epithelium in the rat
Am. Rev. Respir., 118, 335-345
- Makino, K. en I. Mizoguchi (1975)
Syptoms caused by photochemical smog
Nippon Koshu Eisei Zasshi, 22, 421-430
- Martin, C.J., E.S. Boatman en G. Ward (1983)
Mechanical properties of alveolar wall after pneumonectomy and ozone exposure
J. Appl. Physiol. Respir. Environ. Exercise Physiol., 54, 785-788
- McAllen, S.J., S.P. Chiu, R.F. Phalen et al. (1981)
Effect of in vivo ozone exposure on in vitro pulmonary alveolar macrophage mobility
J. Toxicol. Environ. Health, 7, 373-381
- McDonnell, W.F., D.H. Horstmann, M.J. Hazucha et al. (1983)
Pulmonary effects of ozone exposure during exercise: dose-reponse characteristics
J. Appl. Physiol. respir. Environ. exercise Physiol., 54, 1345-1352
- McDonnell, W.F., III, D.H. Horstman, S. Abdul-Salaam et al. (1985a)
Reproducibility of individual response to ozone exposure
Am. Rev. Respir. Dis., 131, 36-40
- McDonnell, W.F., III, R.S. Champman, M.W. Leigh et al. (1985b)
Respiratory responses of vigorously exercising children to 0.12 ppm ozone exposure
Am. Rev. Respir. Dis., in press
- McDonnell, W.F., R.S. Champman, D.H. Horstman et al. (1985c)
A Comparison of the responses of the children and adults to acute ozone exposure
In: Proceedings of an international specialty conference in the evaluation of the scientific basis for ozon/oxidant standard; Association; in press
- McJilton, C., J. Thielke en R. Frank (1972)
Ozone uptake model for the respiratory system
In: Abstracts of technical papers: American Industrial Hygiene Conference; May 1972; San Francisco CA. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 33(2), paper no. 45
- Miller, F.J., J.W. Illing en D.E. Gardner (1978)
Effects of urban ozone levels on laboratory-induced respiratory infections
Toxicol. Lett., 2, 163-169
- Moore, P.F. en L.W. Schwartz (1981)
Morphological effects of prolonged exposure toe ozone and sulfiric acid aerosol on the rat lung
Exp. Mol. Pathol., 35, 108-123
- Murphy, S.D. (1964)
A review of effects on animals of exposure to auto exhaust and some of its components
J. Air Pollut. Control Assoc., 14, 303-308
- Mustafa, M.G., A.J. DeLucia, G.K. York, C. Arth en C.E. Cross (1973)
Ozone interaction with rodent lung
II. Effects on ozygen consumption of mitochondria
J. Lab. Clin. Med., 82, 357-365
- Mustafa, M.G., N.M. Elsayed, C.L. Quin, E.M. Postlethwait, D.E. Gardner en J.A. Graham (1982)
Comparison of pulmonary biochemical effects of low level ozone exposure on mice and rats
J. Toxicol. Environ. Health, 9, 857-865

- NASA (1986)
 Present state of knowledge of the upper atmosphere
 An assessment report
 NASA reference publication 1162, May 1986
- Okowada, N., I. Mizoguchi en T. Ishiguro (1979)
 Effects of photochemical air pollution on the human eye-concerning eye
 irriation, tear lysome and tear pH
 Nagoya J. Med. Sci., 41, 9-20
- Phalen, R.F., J.L. Kenoyer, T.T. Crocker en T.R. McClure (1980)
 Effects of sulfate aerosols in combination with ozone on elimination
 of tracer particles inhaled by rats
 J. Toxicol. Environ. Health, 6, 797-810
- Plopper, C.G., C.K. Chow, D.L. Dungworth, en W.S. Tyler (1979)
 Pulmonary alterations in rats exposed to 0.2 and 0.1 ppm ozone: a
 correlated morphological and biochemical study
 Arch. Environ. Health, 34, 390-395
- Posthumus, A.C. (1986)
 Ecologische aspecten van normstelling voor luchtkwaliteit, speciaal in
 relatie tot planten en vegetatie
 In: K. Biersteker, J. van Ham en A. Wijbenga (Eds.), Proc. Symp.
 Normstelling voor Luchtverontreiniging, Kluwer, Deventer, 48-54
- Posthumus, A.C., A.E.G. Tonneijck en L.J. van der Eerden (1983)
 Literatuur-vooronderzoek naar de belasting-effectrelaties voor planten
 ten aanzien kolengestookte installaties afkomstige luchtverontrei-
 nigingscomponenten
 IPO rapport R 293
- Prinz, B. (1983)
 Gedanken zum Stand der Diskussion über die Ursache der Waldschäden in
 der Bundesrepublik Deutschland
 Der Forst- und Holzwirt, 18, 460-468
- Prokipeak, B. en D.P. Ormrod (1985)
 Visible injury and growth responses of tomato and soybean to
 combinations of nickel, copper and ozone
 Water, air, and soil pollution, 27, 329-340
- Ramanathan, V. (1981)
 The role of ocean-atmosphere interactions in the CO₂ climate problem
 Journal of the Atmospheric Sciences, 38, 918-930
- Ramanathan, V., R.J. Cicerone, H.B. Sing en J.T. Kiehl (1985)
 Trace gas trends and their potential role in climate change
 Journal of Geophysical Research, 90, D3, 5547-5566 (20-6-1985)
- Raub, J.A., F.J. Miller en J.A. Graham (1983)
 Effects of low-level ozone exposure on pulmonary function in adult and
 neonatal rats
 In: S.D. Keem M.G. Mustafa, M.A. Mehlman, eds. International symposium
 on the biomedical effects of ozone and related photochemical oxidants;
 March 1982; N.C. Pinehurst, N.J. Princeton, Princeton Scientific
 Publishers, Inc., 363-367
- Razumovskii, S.D. en G.E. Zaikov (1983)
 Degradation and protection of polymeric materials in ozone
 Dev. Polym. Stat., 6, 239-293
- Reynolds, R.W. en R.R. Chaffe (1970)
 Studies on the combined effects of ozone and a hot environment on
 reaction time in subhuman primates
 In: Project clean air: v.2. Santa Barbar, CA: University of California
 8 pp; Research
 Project S-6

- Rietjens, I.M.C.M., L. van Bree, M. Marra, M.C.M. Poelen, P.J.A. Rombout en C.M. Alink (1985)
Glutathione pathway enzyme activities and the ozone sensitivity of lung cell populations derived from ozone exposed rats
Toxicology, 37, 205-214
- Rombout, P.J.A., M. Marra, T.S. Veninga, F.A.A.M. de Leeuw, B.D. Goldstein en C.A. Scibiensky (1986)
Ozone and other photochemical oxidants
Exposure and Health Effects; Measurement and Monitoring Strategy
RIVM rapportnr. 668306 001, november 1986
- Rombout, P.J.A., L. van Bree, S.H. Heisterkamp en M. Marra (1986a)
Toward an exposure effect model for short-term ozone exposure of rats
In: Proc. of the 7 th world clean air congress Voll II 203-224
Cydneg Australia
- Rombout, P.J.A., P.J. Liroy en B.D. Goldstein (1986b)
Rationale for an eight hour ozone standard
J. Air. Pollut. Contr. Assoc., 36, 913-917
- Rombout, P.J.A. (1987)
Ozon een risico voor de Volksgezondheid
In: Proceedings symposium, "Ozon" Ede, november 1986 (Te verschijnen in 1987)
- Schwartz, L.W., D.L. Dungworth, M.G. Mustafa, B.K. Tarkington en W.S. Tyler (1976)
Pulmonary responses of rats to ambient levels of ozone: effects of 7-day intermittent or continuous exposure
Lab. Invest., 34, 565-578
- Silverman, F., H.J. Folinsbee, J. Barnard en R.J. Sherphard (1976)
Pulmonary function changes in ozone-interaction of concentration and ventilation
J. Appl. Hysiol., 41, 859-864
- Silverman, F. (1979)
Asthma and respiratory irritants (ozone)
EHP Environ. Health Perspect., 29, 131-136
- Solic, J.J., M.J. Hazucha en P.A. Bromberg (1982)
Acute effects of 0.2 ppm ozone in patients with chronic obstructive pulmonary disease
Am. Rev. Respir. Dis., 125, 664-669
- Spektor, D.M., M. Lippmann, D.J. Liroy, G.D. Hurston, K. Citak, N. Bock, F. Speizer en C. Hayes (1986)
Effects of ambient ozone on respiratory function in active normal children (submitted to Am. Rev. Resp. Dis.)
- Spence, J.W. en F.H. Haynie (1974)
Design of a laboratory experiment to identify the effects of environmental pollutants on materials
In: Corrosion in natural environments, ASTM STP 558
American Society for Testing and Materials, 279-291
- Spence, J.W., F.H. Haynie en J.B. Lephram (1975)
Effects of gaseous pollutants on paints: A chamber study
Journal of Paint Technology, 47, 57-63
- Stephens, R.J., M.F. Sloan, M.J. Evans en G. Freeman (1974b)
Alveolar type 1 cell response to exposure to 0.5 ppm O₃ for short periods
Exp. Mol. Pathol., 20, 11-23
- Temple, P.J. en O.C. Taylor (1985)
Combined effects of peroxyacetyl nitrate and ozone on growth of four tomato cultivars
J. Environ. Qual., 14/3, 420-423

- Tepper, J.L., B. Geiss en C. Cox (1982)
Microanalysis of ozone depression of motor activity
Toxicol. Appl. Pharmacol., 64, 317-326
- Thomson, G. (1978)
The Museum Environment
Butterworths, London
- Tingey, D.T. en G.E. Taylor Jr. (1982)
Variation in plant response to ozone: a conceptual model of
hysiological events
In: M.H. Unsworth en D.P. Ormrod (Eds.), Effects of gaseous air
pollution in agriculture and horticulture, Butterworths, London, 113-
138
- Tonneijck, A.E.G. (1984)
Effects of peroxyacetyl nitrate (PAN) and ozone on some plant species
In: P. Grennfelt (Ed.), Proc. Int. Workshop on the evaluation and
assessment of the effects of photochemical oxidants on human health,
agricultural crops, forestry, materials and visibility, Swedish Envi-
ronmental Research Institute, Göteborg, 118-127
- Tonneijck, A.E.G. (1987)
Effects van ozon op vegetatie
Proc. Symp. Ozon, fysische en chemische veranderingen in de atmosfeer
en de gevolgen, Ede, 13-14 nov. 1986 (in druk)
- Tyler, W.S., N.K. Tyler, J.A. Last en M.J. Gillespie (1987)
Comparison of daily and seasonal exposures of young monkeys to ozone
(Submitted)
- V.D.I., Verein Deutsche Ingenieure (1986)
Maximale Immissions-Werte zum Schutz der Menschen
Maximale Immissions konzentrationen für Ozon (und photochemische
oxidantien) VDI/2310, Blatt 15, Entwurf, Düsseldorf
- Veninga, T.S. (1967)
Toxicity of ozone in comparison with ionizing radiation
Strahlentherapie, 134, 469-477
- Veninga, T.S. (1970)
Ozon-induced alterations in murine blood and liver
Presented at:
Second international clean air congress; December; Washinton, DC
Washinton, DC: International Union of Air Pollution Prevention Asso-
ciations; paper no. MB-15E
- Veninga, T.S., J. Wagenaar en W. Lemstra (1981)
Distinct enzymatic responses in mice exposed to a range of low doses
of ozone
Environ. Health Perspect., 39, 153-157
- Wtanabe, S., R. Frank en E. Yokoyama (1973)
Acute effects of ozone on lungs of cats I. Functional
Am. Rev. Respir. Dis., 108, 1141-1151
- Wegner, C.D. (1982)
Characterization of dynamic respiratory mechanics by measurement of
pulmonary and respiratory system impedance in adult bonnet monkeys
(Macaca radiata): including the effects of long-term exposure to low-
level ozone
Davis, C.A.: University of California; Ph. D. Dissertation
- Weiss, B., J. Ferin, W. Merigan, S. Stern en C. Cox (1981)
Modification of rat operant behavior by ozone exposure
Toxicol. Appl. Pharmacol., 58, 244-251
- Whittemore, A.S. en E.L. Korn (1980)
Asthma and air pollution in the Los Angeles area
Am. J. Public Health, 70, 687-696

- Wit, A. de (1987)
De effecten van ozon op natuurlijke ecosystemen
In press
- Wolting, H.G. (1986)
Onderzoek naar de invloed van luchtverontreiniging op groei, produktie en kwaliteit van tuinbouwgewassen
IPO jaarverslag 1986 (in druk)
- Woltin, H.G. en J. Mooi (1984)
Effecten luchtverontreiniging op de groei en produktie van gewassen
Bedrijfsontwikkeling, 15, 449-454
- W.H.O., World Health Organization (1984)
Air Quality Guidelines (Review Draft)pp (24-1)-(24-23)
Regional office for Europe, Copenhagen
- Yocom, E.J. en A.R. Stankuna (1982)
A review of air pollutant damage to materials
EPA report 600/18-83-016
- Yokoyama, E. (1969)
A comparison of the effect of SO₂, NO₂ and O₃ on the pulmonary ventilation
Guinea pig exposure experiments
Sangyo Igaku, 11, 563-568
- Yokoyama, E. en R. Frank (1972)
Respiratory uptake of ozone in dogs
Arch. Environ. Health., 25, 132-138
- Zagraniski, R.T., B.P. Leaderer en J.A.J. Stolwijk (1979)
Ambient sulfates, photochemical oxidants, and acute health effects: an epidemiological study
Environ. Res., 19, 306-320
- Zelac, R.E., H.L. Cromroy, W.E. Bolch, Jr., B.G. Dunavant en H.A. Bevis (1971a)
Inhaled ozone as a mutagen
I. Chromosome aberrations induced in chinese hamster lymphocytes
Environ. Res., 4, 262-282
- Zelac, R.E., H.L. Cromroy, W.E. Bolch, Jr., B.G.M. Dunavant en H.A. Bevis (1971b)
Inhaled ozone as a mutagen
II. Effect on the frequency of chromosome aberrations observed in irradiated Chinese hamsters
Environ. Res., 4, 325-342

9.6. REFERENTIES HOOFDSTUK 6

- AKZO N.V. (1985 en 1986)
Jaarverslagen 1984 en 1985
Arnhem
- Arkel, W. van (1986)
Gegevensbestand van energieprocessen voor de nationale energie verkenningen"
ESC, WR-86-14
- Bakema, G.F. en P. Kroon (1986)
"Zure regen, dure regen"
ESC, WR-86-17
- CBS (1985-1)
Milieukosten van bedrijven 1982 en 1983
Staatsuitgeverij, 's Gravenhage

- CBS (1985-2)
 Samenvattend overzicht detailhandel 1983
 Staatsuitgeverij, 's Gravenhage
- CBS (1986-1)
 Maandstatistiek van de industrie; maart en september 1986
- CBS (1986-2)
 Produktiestatistiek van de aardolieraffinaderijen 1983
 genees- en verbandmiddelenindustrie 1983
 industrie van diverse chemische grondstoffen 1983
 kunstharsenindustrie 1983
 kunstmestindustrie 1984
 metalen emballage-industrie o.a. 1984
 oliën, vetten en margarine-industrie 1984
- CBS (1986-3)
 Investerings in vaste activa in de nijverheid 1984
- CBS (1986)
 Centraal Economisch Plan 1986
 Staatsuitgeverij, 's Gravenhage
- DSM (1985 en 1986)
 Financiële verslagen 1984 en 1985
 Heerlen
- Economisch Instituut voor het Midden- en Kleinbedrijf (EIM)
 Branche-onderzoek benzinestations (1986)
 Voorburg
- Engelhard, W.F.J.M. (1984)
 "Financiële gegevens van apparatuur ter beperking en bestrijding van
 procesemissies van koolwaterstoffen naar de lucht"
 TNO/MT, ref. nr. 84-08470
- Gilde, 't et al. (1986)
 Economische aspecten van emissiebeperking: een gemodelleerde aanpak
 IvM/ESI-VV, Amsterdam
- HML (1986)
 "Handboek Modelvoorschriften Luchtverontreiniging", deel I, afl. 12
 (1986)
- UNP (1985)
 Indicatief Meerjarenprogramma Milieubeheer, 1986 - 1990
 Tweede Kamer 1985 - 1986
 19204, nrs 3
- IMP (1986)
 Indicatief Meerjarenprogramma Milieubeheer, 1987 - 1991
 Tweede Kamer 1986 - 1987
 19707, nr. 1-2
- Jansen, H.M.A., J.B. Vos en R. Thomas (1986)
 "Verontreiniging door de verkeerssector scenario's 2000/2010"
 RIM-23 (concept), IvM/VU, dec. 1986
- Ministerie van Economische Zaken (1980)
 Bedrijfstakverkenning 1980
 deel 1: Voedings- en genotmiddelenindustrie
 deel 7: Aardolieraffinaderijen
 deel 8: Chemische-, rubber- en kunststofverwerkende industrie
 deel 11: Metaalprodukten en machine-industrie
- Ministerie van Landbouw en Visserij (1986)
 Actualisering bedrijfstakverkenning oliën-, vetten en margarine-
 industrie
- Ministerie van Volksgezondheid en Milieuhygiëne (1981)
 Milieu en technologie in Nederland
 Staatsuitgeverij, 's Gravenhage

- N.V. koninklijke Nederlandse Petroleum Maatschappij/Shell (1984 en 1986)
 Jaarverslag 1983 en 1985
 's Gravenhage
- Nederlandse Middenstandsbank (NMB) (1986)
 Zicht op 100 branches 1986
 Amsterdam
- NEI (1986a)
 "De emissies bij het bezit en gebruik van personenauto's 1981 - 2000"
 Rotterdam
- NEI (1986b)
 "Het transportmodel voor het goederenwegvervoer"
 Rotterdam
- Olsthoorn, A.a. en R. Thomas (1986)
 "Scenario's voor vier milieugevaarlijke stoffen in 2000"
 RIM-19
 Publicatiereeks Milieubeheer, 96, 6
- RIVM (1986)
 Basisdocument Tolueen (concept)
- Schneider, T.
 "Acidification and its Policy Implications"
 Studies in Environmental Science, 30, Elsevier (1986)
- Shell Nederland B.V. (1985)
 Raffinage onder de loep
 Rotterdam
- Thomas, R. en A.A. Olsthoorn (1987b)
 "Emissie van vluchtige organische stoffen 1985 - 2000"
 RIM-22 concept, IvM/VU
 Amsterdam, januari 1987
- Thomassen en Drijver-Verblifa N.V. (1986)
 Jaarverslag 1985
 Deventer
- Stolwijk, H. (1986)
 Benzinemarkt stabiliseert; stations opnieuw verdeeld
 in: Elseviers Weekblad, 28 juni 1986
- Unilever N.V. (1986)
 Jaarverslag 1985
 Vlaardingen
- Vereniging van de Nederlandse Chemische Industrie (VNCI) (1986)
 Jaarverslag 1985
 Leidschendam
- Zwalve, W.J. (1985)
 "Schone auto's, waarom en wanneer?", Lucht en Omgeving, nov/dec 1985,
 156

9.7. REFERENTIES HOOFDSTUK 7

- Aalst, R.M. van et al. (1983)
 Stikstofoxiden in de Nederlandse buitenlucht, fotochemische
 luchtverontreiniging
 Publikatiereeks, 16, Leidschendam
- Besemer, A.C. en K.D. van den Hout (1985)
 Studie naar de samenhang tussen meteorologische omstandigheden en het
 optreden van fotochemische luchtverontreiniging in het Rijnmondgebied
 Rapport MT-TNO T 85/190, Delft 1985

- Builtjes, P.G.H. en S.D. Reynolds (1987)
 Evaluatie en toepassing van een grootschalig verspreidingsmodel voor
 fotochemie - het RIVM III, PHOXA-model
 In: Ozon, fysische en chemische veranderingen in de atmosfeer, en de
 gevolgen, 97
 Kluwer, Deventer
- DCMR
 Kwartaal verslagen
 Dienst Centraal Milieubeheer Rijnmond
- Dieren, H.S.M.A., R. Guicherit, L.F. Heidema, J.C.T. Hollander en K.D.
 van den Hout (1981)
 Rapport ter afsluiting van het oxidantiaproject
 Rapport IMG-TNO G 1095, Delft
- ESC (1987)
 Presentatie NEV-scenario's
 Wies-Bijeenkomst 22 mei 1987
 Den Haag
- Quicherit, R. (1986)
 Persoonlijke mededeling
 MT-TNO, Delft
- Hout, K.D. van den, et al. (1985)
 Koolwaterstoffen in relatie tot de luchtkwaliteit (3e basisdocument
 koolwaterstoffen)
 Rapport CMP 85/03 CMO-TNO, Delft 1985
- Hout, K.D. van den en F.A.A.M. de Leeuw (1987)
 Modelberekeningen met het MPA-trajectoriënmodel van episoden met
 fotochemische luchtverontreiniging
 Sci: Ozon, fysische en chemische veranderingen in de atmosfeer en de
 gevolgen, 92
 Kluwer, Deventer
- Isaksen, I.S.A. en Hov. & (1986)
 Calculation of trends in the tropospheric concentration of O_3 , OH, CO,
 CH_4 and NO_x
 Submitted to Tellus
- Klooster, J.P. (1987)
 "Autobezit, autogebruik en emissies; toekomstverkenning met het
 GEBAKmodel voor 2000 en 2010:
 NEI, mei 1987
- Leeuw, F.A.A.M. de (1984)
 Schattingen van de effecten van een reductie in NO_x -emissies op
 oxidantniveau's
 RIVM, interimrapport 228216031, Bilthoven
- Leeuw, F.A.A.M. de (1987)
 Fenomenologie, trends en bronnen van ozon
 In: ozon, fysische en chemische veranderingen in de atmosfeer en de
 gevolgen, 40
 Kluwer Deventer
- Leeuw, F.A.A.M. de, P.G.H. Builtjes en H.G. van Reineck-Leyssius
 Modelmatige berekening van groeiseizoengemiddelde ozonconcentraties
 Modelbeschrijving en voorlopige resultaten
 Te verschijnen als RIVM-rapport
- NEI (1986a)
 "De emissies bij het bezit en gebruik van personenauto's 1981 - 2000"
 Rotterdam
- NEI (1986b)
 "Het transportmodel voor het goederenwegvervoer"
 Rotterdam

Thomas, R. en A.A. Olsthoorn (1987b)
"Emissie van vluchtige organische stoffen 1985 - 2000"
RIM-22 concept, IvM/VU
Amsterdam, januari 1987

9.8. REFERENTIES HOOFDSTUK 8

Hout, K.D. van den, et al. (1985)
(zie bij referenties hfdst. 7)
Isaksen, I.S.A. en Hov. ϕ (1986)
(zie bij referenties hfdst. 7)
UUPRG (1987)
Ozone in the United Kingdom
United Kingdom Photochemical Oxidants Review Group Interim Report
Harwell Laboratory