

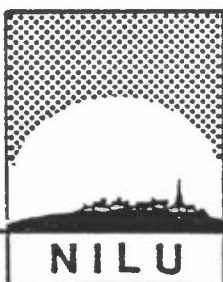
NILU
OPPDRAGSRAPPORT NR: 16/83
REFERANSE: O-8234
DATO: FEBRUAR 1983

OMSETNING AV SVOVEL OG
NITROGEN I ATMOSFÆREN

AV

JON JERRE OG ØYSTEIN HOV*

IVAR S.A. ISAKSEN**



NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING

POSTBOKS 130.- 2001 LILLESTRØM

NILU
OPPDRAGSRAPPORT NR: 16/83
REFERANSE: O-8234
DATO: FEBRUAR 1983

OMSETNING AV SVOVEL OG
NITROGEN I ATMOSFÆREN
AV
JON JERRE OG ØYSTEIN HOV*
IVAR S.A. ISAKSEN**

* NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING
POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM

** INSTITUTT FOR GEOFYSIKK
BOKS 1022, BLINDERN, OSLO 3

ISBN-82-7247-374-7

SAMMENDRAG

Det er foretatt en undersøkelse av hvordan forandringer av utslippene av svoveldioksyd, nitrogenoksyder og hydrokarboner kan påvirke avsetningen og konsentrasjonsforløpet av bl.a. svoveldioksyd, sulfat, nitrogenoksyder, salpetersyre og ozon. Dette er gjort ved å anvende en matematisk modell hvor omsetningen av svoveldioksyd, nitrogenoksyder og hydrokarboner i gassfasen er beskrevet. Modellen har form av en "boks" hvor alle forurensninger antas godt blandet. Boksen følger luftas middelbevegelse. Som eksempel er studert transport av forurenset luft fra Storbritannia mot Sør-Skandinavia i en godværssituasjon sommerstid, hvor transporttiden kan være noen døgn.

Beregningene viser at det kan være nær proporsjonalitet mellom en reduksjon av engelske svoveldioksyd-utslipp og mengden av svovel (summen av svoveldioksyd og sulfat) som avsettes over Sør-Skandinavia. Det synes også å være proporsjonalitet mellom endringer i de engelske nitrogenoksyd-utslipp og mengden av salpetersyre (summen av gass- og aerosol-fase konsentrasjonene) i lufta som kommer inn over Sør-Skandinavia etter noen døgn transport. Disse konklusjoner er avhengig av at verdiene som er valgt for en del parametre som beskriver svoveldioksydomsetningen, er holdbare. Det kan godt tenkes at en gitt reduksjon i engelske svoveldioksyd-utslipp kan gi en mindre reduksjon av svovelavsetningen over Sør-Skandinavia enn det rene proporsjonalitetsbetraktninger skulle tilsi. Beregningene viser at en 25% reduksjon av engelske SO_2 -utslipp vil føre til en 20-25% reduksjon i mengden av svovel som avsettes over Sør-Skandinavia i episoder med transport fra England.

Beregningene som er beskrevet i denne rapporten, baserer seg på bruk av en modell der det ikke tas hensyn til romlige forskjeller i forurensningskonsentrasjoner, og den kjemiske omsetningen i vannfasen er parametrisert på enkleste vis.

Rapporten beskriver resultatene fra arbeidet med første fase i prosjektet om svovel- og nitrogenomsetningen i atmosfæren,

finansiert av Miljøverndepartementet. Neste fase i arbeidet vil eventuelt inkludere vurdering av betydningen av at kildene for svoveldioksyd, nitrogenoksyder og hydrokarboner ofte er separert i rommet. Likeledes vil vannfasekjemien bli behandlet grundigere.

INNHOLDSFORTEGNELSE

	Side
SAMMENDRAG	3
1 INNLEDNING	7
2 MODELLBESKRIVELSE	7
3 RESULTATER	11
3.1 Nåværende utslippsmengder	11
3.2 Effekten av endringer i utslippene	12
3.2.1 Ozon (fig. 6)	13
3.2.2 SO ₂ (fig. 7)	13
3.3.3 Akkumulert SO ₂ avsatt på bakken (fig. 8)	13
3.2.4 Sulfat (fig. 9)	14
3.2.5 Totalt svovel	14
3.2.6 HNO ₃ (fig. 10,11 og 12)	15
3.3 Usikkerheten i beregningen av sulfat- og nitrat- dannelsen	16
4 KONKLUSJON	19
5 VIDERE ARBEID	20
6 REFERANSER	21
VEDLEGG: Beskrivelse av modellen for kjemisk omsetning av svoveldioksyd, nitrogenoksyder og hydro- karboner	23

OMSETNING AV SVOVEL OG NITROGEN I ATMOSFÆREN

1 INNLEDNING

Den kjemiske omsetning av svovel, nitrogenoksyder og hydrokarboner i atmosfæren er sterkt knyttet sammen. Forandring av utslippet av en komponent kan påvirke andre primære og sekundære komponenter. For eksempel kan en økning av NO_x -utslippet gi en senket pH i dråpefasen, som igjen hemmer væskefaseoksydasjonen av SO_2 til sulfat gjennom reaksjon med ozon løst i vann. Videre vil et forøket NO_x -utslipp kunne undertrykke OH-konsentrasjonen i atmosfæren, og dette vil også kunne redusere sulfatdannelsen. Disse forhold vil kunne påvirke avsetningsmønsteret til svovel, fordi oppholdstiden i atmosfæren for SO_2 og sulfat er forskjellig.

En undersøkelse av hvordan forandringen av utslipp av SO_2 , NO_x og HC kan påvirke avsetningen og konsentrasjonsforløpet av bl.a. SO_2 , sulfat, nitrogenoksyder, salpetersyre og ozon er foretatt i en modellberegning med transportdistanser på opptil ca 1000 km i en godvårsperiode sommerstid.

2 MODELLBESKRIVELSE

Modellen som anvendes, er en boksmodell hvor det inngår utslipp, kjemisk produksjon og tap, tørravsetning og opptak i aerosoler. Modellvolumet er en "luftpakke" med konstant blandingshøyde på 1000 m. Den oppholder seg i 2 døgn over England, for deretter å bli transportert over hav i 4 døgn. Det antas å være godt sommer- vær uten skyer og nedbør. Temperaturen varierer mellom 10°C og 22°C med tilhørende variasjon i relativ fuktighet mellom 55 og 78%. Luftvolumet vil transporteres drøyt 1000 km i løpet av 4 døgn med en vindhastighet på 3 m/s.

Det er benyttet et reaksjonsskjema med 90 reaksjoner, hvorav 16 er fotokjemiske reaksjoner. I modellen inngår 42 komponenter, hvorav 9 emitteres (NO , NO_2 , SO_2 , CO , C_2H_6 , nC_4H_{10} , C_2H_4 , C_3H_6 og m-xylen). Modellen er nærmere beskrevet i vedlegg. Hydrokarbonene er valgt slik at en god representasjon av reaksjonstider og produkter oppnås, sammenliknet med en mer omfattende kjemisk beskrivelse. Fem av de kjemiske komponentene avsettes på bakken med hastigheter som gitt i tabell 1, mens en del vannløselige komponenter (H_2O_2 , $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$, N_2O_5 og HNO_3) antas å bli tatt opp i aerosoler med første ordens reaksjonshastighetskoeffisient på $5 \cdot 10^{-6} \text{s}^{-1}$ (tilsvarende en karakteristisk tapstid på ca 56 h).

Tabell 1: Tørravsetningshastigheter (cm/s).

Komp.	Land		Hav	
	Dag	Natt	Dag	Natt
O_3	0.4	0.04	0.0	0.0
NO_2	0.1	0.1	0.0	0.0
HNO_3	1.0	0.1	1.0	1.0
PAN	0.2	0.02	0.0	0.0
SO_2	0.8	0.8	0.8	0.8

Utslippene som er benyttet svarer til det som ble estimert for Storbritannia i 1978. Tabell 2 angir utslippstall med tilsvarende flukser. Usikkerheten antas å være rundt 10-20% for SO_2 og noe høyere for NO_x og HC. NO_x slippes ut som NO. Utslippene av HC er fordelt på følgende måte: C_2H_6 - 30%, nC_4H_{10} - 20%, C_2H_4 - 20%, C_3H_6 - 10% og m-xylen - 20%, alt på volumbasis. Metan har en konstant konsentrasjon på 1.7 ppm.

Tabell 2: Utslipp i Storbritannia av SO₂, NO_x og HC (1978).

		Referanse	
SO ₂	2490•10 ³ tonn (S)/år	Dovland & Saltbones (1979)	
NO _x	1730•10 ³ " (NO ₂)/år	Apling et al. (1979)	
HC	1158•10 ³ " (total masse)/år	" " "	

Emisjoner i molekyler/cm²•s brukt i modellen og beregnet på grunnlag av totalmengde gitt ovenfor.

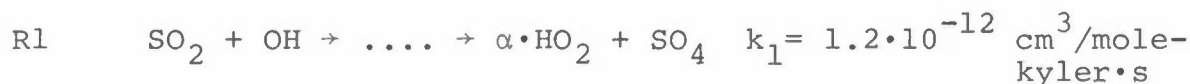
NO	2.99•10 ¹¹	C ₂ H ₆	5.35•10 ¹⁰
SO ₂	6.19•10 ¹¹	nC ₄ H ₁₀	3.57•10 ¹⁰
CO	1.79•10 ¹²	C ₂ H ₄	3.57•10 ¹⁰
		C ₃ H ₆	1.79•10 ¹⁰
		m-xylen	3.57•10 ¹⁰

Hver kjemisk komponent tilfredsstiller kontinuitetslikningen

$$\frac{Dc}{dt} = P_k + \frac{F_c}{H} - (L_k + L_{het} + \frac{v_d}{H}) c$$

hvor $\frac{Dc}{dt}$ er den total-deriverte (dvs. endring med tiden for en luftpakke som følger middelbevegelsen i atmosfæren) av en komponent med konsentrasjon c . P_k og $L_k \cdot c$ er kjemisk produksjon og tap, F_c er emisjon av den aktuelle komponent, v_d er tørravsetningshastigheten, mens $L_{het} \cdot c$ er tap ved opptak i dråper eller aerosoler.

SO₂ oksyderes til sulfat gjennom en gasskjemisk prosess hvor initial-reaksjonen med hydroksyl er hastighetsbestemmende:



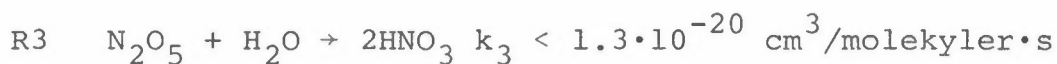
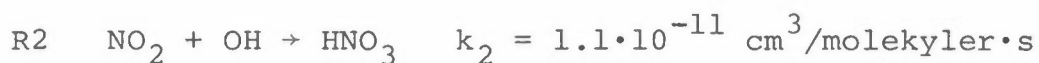
α angir i hvilken grad HO₂ dannes (dvs. i hvilken grad R1 påvirker summen av OH og HO₂, ofte betegnet odde hydrogen). Usikkerheten i R1 er særlig knyttet til to faktorer; k_1 og α .

I modellen er benyttet $k_1 = 1.2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{molekyler} \cdot \text{s}$ (Cox, 1974) og $\alpha = 1$. Usikkerheten blir diskutert nedenfor.

Denne overføringsmekanismen fra SO_2 til sulfat er den eneste som er med i modellen, og det er rimelig å tro at sulfatkonsentrasjonen på denne måten underestimeres. Sulfatkonsentrasjonen som beregnes og diskuteres, er totalmengden av sulfat dannet fra SO_2 , dvs. summen av sulfatkonsentrasjonen i lufta og det som i virkeligheten er avsatt med nedbør eller ved tørrdeposisjon pr. volumenhet.

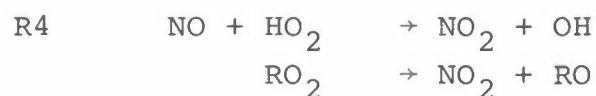
Sulfat fjernes ganske raskt (i løpet av få timer) fra atmosfærens grenselag når det er nedbør, siden sulfat raskt tas opp i aerosoler som fungerer som kondensasjonskjerner. Det er av interesse å beregne totalmengden av sulfat som dannes fra de engelske SO_2 -utslippene. Det er en relativt stor sannsynlighet for at luftmassene som tenkes transportert over Nordsjøen mot Norge fra England passerer havstrekninger uten at nedbør utløses, og følgelig tas svært lite sulfat ut, mens orografisk regn ved heving av luftmassen over land i Sør-Skandinavia ganske raskt vil bidra til at sulfatmengden i lufta avsettes på bakken.

Dannelsen av HNO_3 skjer ved to reaksjoner:



k_3 er bare kjent med en øvre begrensning på $1.3 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3/\text{molekyler} \cdot \text{s}$ (NASA, 1982). I modellen er $k_3 = 1.3 \cdot 10^{-22}$ benyttet, med en sammenlikning med $1.3 \cdot 10^{-20}$ for k_3 .

Ozon dannes ved at primærkomponenten NO reagerer med HO_2 eller et organisk peroksyradikal (RO_2) til produktet NO_2 som dissosieres av sollys. Oksygenatomet som da dannes, reagerer umiddelbart med O_2 og gir ozon.



Dissosiasjonshastigheten for de 16 fotokjemiske reaksjonene beregnes hvert kvarter i samsvar med tidspunkt på dagen, tiden på året og breddegrad. Beregningene er utført for sommerforhold, 55°N breddegrad, med soloppgang kl 0400 og solnedgang kl 2000.

3 RESULTATER

3.1 Nåværende utslippsmengder

Modellberegningene ble gjort for en 6 døgns periode: 2 døgn med utslipp, deretter 4 døgn hvor luftpakken ble antatt å passere over hav.

Ozon nådde sin maksimale konsentrasjon på rundt 105 ppb ca 1 døgn etter at utslippene opphørte, og holdt seg på dette nivået i de følgende døgn (se fig. 1). Dette viser at ozon har lang levetid (1 uke eller mer) og kan transporteres over store distanser i luftmasser langt unna utslippsområdet for NO_x og HC. Dette gjelder særlig over hav hvor avsetningen er liten.

Konsentrasjonen av SO₂ ble raskt redusert som en følge av tørravsetning og oksydering til sulfat. Dette går fram av fig. 2, hvor også sulfatkonsentrasjonen og den akkumulerte mengden av deponert SO₂ er gitt som en funksjon av tiden. I fig. 3 er vist den relative fordeling mellom SO₂, sulfat og avsatt SO₂. Sulfatandelen angir summen av sulfat i lufta og sulfat avsatt på bakken. I nedbør-situasjoner vil andelen av sulfat i lufta gå mot null i løpet av få timer.

HNO₃ oppnår en maksimal konsentrasjon på 7-8 ppb på siste dag for utslippene (fig. 4). Deretter avtar konsentrasjonen sterkt pga. tørravsetning og opptak i aerosoler. Summen av NO₂ og primærkomponenten NO synker også raskt grunnet dannelse av HNO₃ (fig. 4), og produksjonen av ozon synker. Den relative fordeling av nitrogenkomponentene er fremstilt som en funksjon av tiden på fig. 5. Nitrogenkomponentene fordeler seg i gassfasen, som aerosoler og som akkumulert deponisjon. HNO₃ utgjør 90-95% av både nitrogenholdige aerosoler og totalt deponert nitrogen.

3.2 Effekten av endringer i utslippene

Virkningen av endringer i utslippene av SO₂, HC og NO_x på ozon, sulfat og HNO₃, er studert.

Tabell 3: Antatte endringer i engelske forurensningsutslipp, relativt til 1978 utslippene (jfr. tabell 2).

	Forholdstall		
	SO ₂	NO _x	HC
Dagens nivå	1	1	1
50% SO ₂ -reduksjon	0.5	1	1
25% " "	0.75	1	1
25% HC-økning	1	1	1.25
25% NO _x -økning	1	1.25	1
25% NO _x & HC økning	1	1.25	1.25

I figur 1,2 og 4 for engelske 1978-utslipp av SO₂, NO_x og HC er vist tidsutviklingen for konsentrasjonen av ozon, SO₂, den akkumulerte mengden av SO₂ avsatt på bakken, mengden av sulfat som er dannet, konsentrasjonen av HNO₃, den akkumulerte mengden av HNO₃ som er avsatt på bakken, konsentrasjonen av PAN (peroxyacetylnitrat: CH₃COO₂NO₂) og den akkumulerte mengden av PAN som er avsatt på bakken, og mengden av nitrogenholdige aerosoler som er dannet. Konsentrasjonsforløpet for de samme komponentene relativt til nivåene som svarer til 1978-utslipp, er vist for de forskjellige

utslippssituasjonene angitt i tabell 3, i fig. 6-12 (fig. 6: ozon, fig. 7: SO_2 , fig. 8: akkumulert deponert SO_2 , fig. 9: totalmengden av sulfat, fig. 10: HNO_3 , fig. 11: akkumulert avsatt HNO_3 , fig. 12: nitrogenholdige aerosoler).

3.2.1 Ozon (fig. 6)

En økning av HC-utslippet med 25% gir en økning i konsentrasjonen av ozon på rundt 10%. Økes også NO_x -utslippet med 25% blir ozonøkningen bare 6-7% når lufta transporteres i le av England, mens ozonkonsentrasjonen synker i forhold til 1978-utslippene over kildeområdet. Dette sammen med at en ren NO_x utslippsøkning gir en reduksjon av ozon, viser at økt NO_x -utslipp har en dempende effekt på ozondannelsen både over og i le av utslippsområdet.

3.2.2 SO_2 (fig. 7)

Endringer i SO_2 -utslippet med henholdsvis 25% og 50%, fører til tilsvarende reduksjon av SO_2 -konsentrasjonene. Hvis NO_x -utslippet øker med 25%, øker konsentrasjonen av SO_2 i le av England med 7%, mens en økning av HC-utslippet med 25% reduserer konsentrasjonen av SO_2 med et par prosent i le av utslippsområdet. En kombinert økning på 25% av både NO_x - og HC-utslippet gir en svak økning i SO_2 -konsentrasjonen.

3.2.3 Akkumulert SO_2 avsatt på bakken (fig. 8)

Totalmengden av SO_2 som er avsatt på bakken, viser med god tilnærming den samme avhengighet av utslippsendringer som konsentrasjonen av SO_2 i luft. Dette er naturlig siden mengden av SO_2 som avsettes, er proporsjonal med konsentrasjonen av SO_2 i lufta.

3.2.4 Sulfat (fig. 9)

Konsentrasjonsforløpet av sulfat relativt til forløpet med 1978-utslipp, kan sammenholdes med fig. 7 for SO_2 . I tilfellene med 25% NO_x og 25% økning både i HC og NO_x -utslippene økte andelen av svovel som SO_2 i lufta og deponert på lesiden av England. Sulfatkonsentrasjonene viser en enda kraftigere nedgang enn økningen i SO_2 . Når bare NO_x -utslippet ble økt med 25%, viser sulfatkonsentrasjonen en stor nedgang over utslippsområdet og første dag på lesiden, et forløp som finnes igjen på fig. 6 for ozon. Denne effekten reduseres etterhvert. Økning i NO_x -utslippene undertrykker ozon- og sulfatdannelsen over utslippsområdene, og først når NO_x -konsentrasjonen er sterkt redusert på lesiden, øker produksjonen av hydroksyl og peroksyradikaler slik at konsentrasjonen av ozon og sulfat øker.

En økning av bare HC-utslippene fører til økte sulfatkonsentrasjoner over utslippsområdet og nær ved på lesiden, i forhold til resultatene med 1978-utslippene. Igjen er forløpet av ozon nokså likt (den øverste kurven på fig. 6), noe som er å vente siden det er analoge prosesser som forårsaker ozon- og sulfatdannelse. Reduksjon av SO_2 -utslippene med 25 og 50% resulterer i h.h.v. 20-25 og 40-50% reduksjon av sulfatkonsentrasjonen på lesiden av utslippene.

3.2.5 Totalt svovel

I forurensningssammenheng er det totalmengden av svovel som avsettes (summen av sulfat og tørravsatt SO_2) som betyr mest. Tørravsetningen av SO_2 er proporsjonal med SO_2 -konsentrasjonen, og er følgelig størst over og på lesiden nær ved utslippsområdet (jfr. fig. 2). Med økende transportdistanse reduseres konsentrasjonen av SO_2 i lufta, og tørravsetningen minker (langsommere akkumulering). Av fig. 2 går det f.eks. fram at mindre enn 2 ppb SO_2

ble avsatt i løpet av døgn nr. 5 (transportavstand 500-800 km med 3 m/s vind), mens sulfatkonsentrasjonen i lufta var ca 9 ppb forutsatt at det ikke var nedbør i luftmassene på lesiden av England. I dette tilfellet er det sulfatkonsentrasjonen som bestemmer totalmengden av svovel som avsettes f.eks. over Sør-Skandinavia. I tilfeller med ubetydelig nedbør underveis i luftmassene som transporteres fra England mot Skandinavia, vil 25% reduksjon av engelske SO₂-utslipp føre til en 20-25% reduksjon av totalmengden av svovel som avsettes over Sør-Skandinavia.

3.2.6 HNO₃ (fig. 10, 11 og 12)

Økes NO_x-utslippet med 25%, øker HNO₃-mengden i lufta med nesten 40% nær utslippsområdet, mens økningen er ca 25% på dagene 5 og 6. Fig. 4 viser imidlertid at HNO₃ i gassfasen avtar relativt raskt på lesiden av England, og mengden av HNO₃ som tørravsettes ($v_d = 1 \text{ cm/s}$), er sammenlignbar med aerosolkonsentrasjonen av HNO₃ når opptaket har en tidskonstant på $5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. På samme måten som for sulfat, er det den luftbårne delen av HNO₃ som er av interesse i langtransport-spørsmålet. På dagene 5 og 6 tørravsettes bare ca 1 ppb HNO₃ pr. døgn, mens summen av HNO₃ som gass og aerosol er ca 10 ppb, forutsatt at det ikke har vært uttak av aerosoler eller gassformig HNO₃ gjennom nedbør (jfr. fig. 4). Summen av HNO₃ i lufta øker snaut 25% etter flere døgns transport på lesiden av England hvis NO_x eller både HC og NO_x-utslippene over England øker med 25%, mens endring bare av HC eller SO₂ har liten innvirkning på HNO₃.

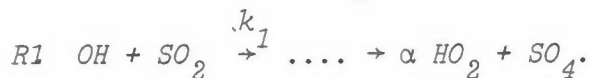
3.3 Usikkerheten i beregningen av sulfat- og nitrat-dannelsen

Den hastighetsbestemmende reaksjonen for sulfatdannelsen er mellom SO_2 og OH. Hvis $\alpha < 1$ (jfr. R1), vil reaksjonen være en tapsprosess for odde hydrogen. Dette vil bevirke en redusert ozon- og sulfatdannelsen hvis SO_2 -utslippene økes.

De tilgjengelige data for k_1 antyder $1.2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{molekyler} \cdot \text{s}$ som en middelvei med $2.0 \cdot 10^{-12}$ som en sannsynlig øvre grense. Ved å sammenlikne modellberegninger hvor disse to verdiene er benyttet, finner vi at den raskeste reaksjonen ($2.0 \cdot 10^{-12}$) gir:

Ved $\alpha = 1$: Større dannelse av sulfat og HO_2 med høyere konsentrasjoner av oksydanter (107 mot 105 ppb for ozon, og 14.7 mot 10.4 ppb for sulfat kl 24 på dag 6, jfr. fig. 1 og fig. 4 og tabell 4).

Tabell 4: Konsentrasjonene av svovelkomponentene og ozon (i ppb) kl 24, dag 6 (etter 4 døgn uten utslipp) for ulike valg av SO_2 -utslipp, reaksjonshastighetskoeffisient k_1 og påvirkningsgrad (α) av summen av OH og HO_2 gjennom reaksjonen



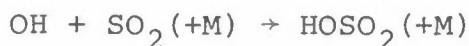
SO_2 utslippene er gitt relativt til engelske utslipp i 1978.

k_1	α	F_{SO_2}	SO_2	SO_2 av-satt	Sulfat	O_3
$1.2 \cdot 10^{-12}$	1	1	0.57	31.5	10.4	105
$1.2 \cdot 10^{-12}$	1	0.5	0.28	15.7	5.5	104
$1.2 \cdot 10^{-12}$	0	1	0.68	34.0	7.6	95
$1.2 \cdot 10^{-12}$	0	0.5	0.31	16.5	4.7	99
$2.0 \cdot 10^{-12}$	1	1	0.31	27.0	14.7	107
$2.0 \cdot 10^{-12}$	1	0.5	0.16	13.6	7.8	105
$2.0 \cdot 10^{-12}$	0	1	0.46	32.0	9.7	92
$2.0 \cdot 10^{-12}$	0	0.5	0.20	15.0	6.3	95

Ved $\alpha = 0$: Større tap av oddehydrogen, og økt sulfatdannelse. Sulfatøkningen er ikke så stor som når $\alpha = 1$, siden oddehydrogen konsentrasjonen avtar. Ozondannelsen er noe lavere (92 mot 95 ppb for ozon og 9.7 mot 7.6 ppb for sulfat).

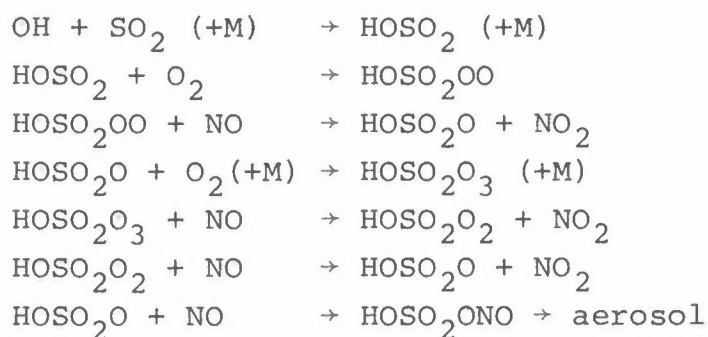
Av tabell 4 går det fram at med $\alpha = 0$ gir en halvering av SO_2 -utslippet mindre sulfatreduksjon enn når oddehydrogen bevares ($\alpha = 1$). I tilfellet med $\alpha = 0$ synker SO_2 og deponert SO_2 med 55%, mens sulfat reduseres med bare 35-40% når SO_2 utslippene halveres.

Verdien av α er ikke bestemt eksperimentelt. Calvert et al. (1978) refererer at reaksjonen



ble foreslått for å forklare hvordan SO_2 kunne bevirke terminering av kjeder med radikalreaksjoner i en antent blanding av propangass og luft. Dette innebærer en antakelse om at $\alpha < 1$, dvs. at reaksjon R1 er et sluk for hydrogen-radikaler (OH).

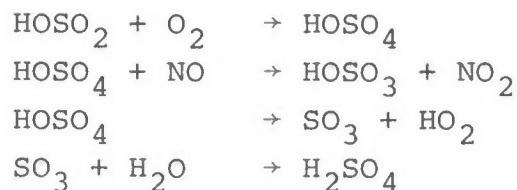
Davis og Klauber (1975) og Davis et al. (1974) har antydnet følgende reaksjonsvei for $\text{SO}_2 + \text{OH}$:



Dette reaksjonsskjema kan bidra til å forklare økningen i NO_2/NO forholdet som synes å finne sted i SO_2 - NO_x -luft blandinger, f.eks. i røykfaner fra olje- eller kullfyrte kraftverk. Dannelsen av NO_2 leder til ozonproduksjon gjennom reaksjonene R5 og R6.

Davis et al. (1974) mener disse svovelreaksjonene kan forklare overskuddet av ozon som stundom er observert i røykfanen fra amerikanske kraftverk. Denne økningen i ozonkonsentrasjonen kan imidlertid like gjerne oppstå når røykfanene blandes ut i den forurensede lufta rundt (jfr. Hov og Isaksen, 1981).

Noen indikasjoner på hvordan reaksjonssekvensen ovenfor virker inn på hydroksyl, er ikke gitt av Davis et al. (1974). Cox (1974) foreslår imidlertid følgende reaksjonskjede for å forklare konsentrasjonsforløpet av HONO, SO₂, NO, NO₂ og HNO₃ i et kammer forsøk:



Denne reaksjonskjeden fører ikke til netto tap av OH+HO₂ ($\alpha = 1$). Det kan være nærliggende å tro at $\alpha < 1$, men at verdien ligger nærmere 1 enn 0, selv om det ikke finnes datamateriale som kan underbygge dette ytterligere. Dette er et ganske viktig punkt i beregningene. Hvis oksydasjonen av SO₂ utgjør en tapsmekanisme for hydroksyl, vil en reduksjon av SO₂-utslippene kunne øke intensiteten av den kjemiske omsetning med økning av ozonkonsentrasjonene og en reduksjon i sulfatkonsentrasjonene som er mindre enn SO₂-reduksjonen.

For reaksjonen mellom N₂O₅ og H₂O, R3, er det bare oppgitt en øvre grense på $k_3 = 1.3 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3/\text{molekyler} \cdot \text{s}$. En verdi på $1.3 \cdot 10^{-22}$ ble valgt i modellberegningene. Sammenliknende beregninger ble foretatt med $k_3 = 1.3 \cdot 10^{-20}$. Figur 13 viser hvordan den høyeste reaksjonshastighetskoeffisienten gir en hurtigere oppbygging av HNO₃, mens verdiene etter noen døgn er tilnærmet like. Total mengde avsatt HNO₃ er 3-4% høyere når $k_3 = 1.3 \cdot 10^{-20}$, mens ozon-nivået er rundt 20% lavere. For svovelkomponentene er det ingen forskjell.

4 KONKLUSJON

Beregningene viser at det kan være ikke-lineære prosesser av betydning som fører til at det er vanskelig på forhånd fullt ut å kvantifisere betydningen av endringer i utslippene av SO₂ eller NO_x på avsetningen av totaltsvovel eller av salpetersyre. La oss se på følgende tre reaksjonslikninger, sammen med reaksjonene R4, R5 og R6:



Hvis HC-utslippene øker, vil reaksjonsstrømmen gjennom R7 øke, og dannelsen av peroksyradikaler med etterfølgende ozondannelse vil øke. Beregningene viser at ozon- og sulfatkonsentrasjonene over Norge stiger 5-10% om HC-utslippet øker 25% i England.

Ved en økning av bare NO_x-utslippet vil R2 bli mer effektiv og odde hydrogen og NO₂ tapes til HNO₃, som etter hvert tas ut av atmosfæren ved tørravsetning eller som aerosol. Dette virker som et sluk for OH og NO₂. Også R1 fjerner OH om $\alpha < 1$. Økt NO_x-nivå virker hemmende på oksydantdannelsen, konsentrasjonen av ozon og sulfat avtar mens konsentrasjonen av HNO₃ stiger.

Økes utslippet av HC og NO_x samtidig, vil de to effektene nevnt ovenfor konkurrere.

Hvis $\alpha = 1$ vil en reduksjon av svovelutslippet ha innvirkning bare på svovelkomponentene. I dette tilfelle vil en reduksjon av engelske SO₂-utslipp gi en tilsvarende reduksjon i langtransportert svovel (proporsjonalitet mellom SO₂-reduksjon i England og totalt avsatt svovel i Sør-Skandinavia).

Hvis $\alpha < 1$, kan en reduksjon av SO_2 -utslippene i England føre til økt nitratproduksjon og relativt liten reduksjon av sulfatkonsentrasjonene. Dette er det mest sannsynlige utfall, selv om det er vanskelig å fastslå nøyaktig avviket fra proporsjonalitet mellom reduksjonen av SO_2 emisjonene og reduksjonen i avsatt svovel (tørravsetning og uttak av sulfat aerosoler i nedbør). Vanskene med å kvantifisere graden av proporsjonalitet skyldes tildels manglende eksperimentell bestemmelse av α , og dels at konklusjonene her baserer seg på en "tørr"modell hvor gass-vannfase-vekselvirkningen er grovt parametrisert, og dels at det ikke er gjort forsøk på å vurdere virkningen av den romlige separasjon av forurensningskildene. Beregningene synes imidlertid å indikere at det er rimelig å forvente 20-25% reduksjon i totalmengden av svovel som avsettes i Norge i situasjoner med transport fra England, hvis de engelske utslipp av SO_2 reduseres med 25%.

5 VIDERE ARBEID

I denne undersøkelsen er det antatt en øyeblikkelig blanding av utslippene over hele modellvolumet. Betydningen av å separere kildene initialt på en mer realistisk måte, er under vurdering. Det blir gjort med en røykfane-modell utviklet av Hov og Isaksen (1981) hvor det er innført et rutenett på tvers av transportretningen, og hvor diffusjonsprosesser etterhvert fører til blanding vertikalt og horisontalt.

Neste skritt i modellarbeidet vil være å knytte en modell for den kjemiske omsetning av SO_2 i væskefasen til modellen for den gass-kjemiske omsetning, for å kvantifisere den relative betydning av gass- og væskefaseomsetning under forskjellige betingelser med hensyn til vanninnholdet og uttak av vanndråper i atmosfæren (Isaksen og Bøhler, 1980).

6 REFERANSER

- Apling A.J., C.J. Potter og M.L. Williams (1979) Air pollution from oxides of nitrogen, carbon monoxide and hydrocarbons. Warren Spring Laboratory LR 306 (AP), Stevenage, UK.
- Calvert J.G., F. Su, J.W. Bottenheim og O.P.S. Strausz (1978) Mechanism of the homogeneous oxidation of sulfur dioxide in the troposphere. *Atmospheric Environment* 12, 197-226.
- Cox R.A. (1974) The photolysis of nitrous acid in the presence of carbon monoxide and sulphur dioxide. *J. Photochem.* 3, 291-304.
- Davis D.D. og G. Klauber (1975) Atmospheric gas phase oxidation mechanisms for the molecule SO₂. *Int. J. Chem. Kinet. Symp.* 1, 543-556.
- Davis D.D., G. Smith og G. Klauber (1974) Trace gas analysis of power plant plumes via aircraft measurement: O₃, NO_x, SO₂ chemistry. *Science* 186, 733-736.
- Dovland H. og J. Saltbones (1979) Emissions of sulphur dioxide in Europe in 1978. NILU rapport EMEP /CCC 2/79. NILU, Box 130, N-2001 Lillestrøm.
- Eliassen A., Ø. Hov, I.S.A. Isaksen, J. Saltbones og F. Stordal (1982) A lagrangian long-range transport model with atmospheric boundary layer chemistry. *J. Appl. Met.*, 21, 1645-1661.
- Hov Ø. og I.S.A. Isaksen (1981) Generation of secondary pollutants in a power plant plume: A model study. *Atmospheric Environment* 15, 2367-2376.
- Isaksen I.S.A. og T. Böhler (1980) The atmospheric significance of liquid phase oxidation of SO₂ to sulphate by O₃ and H₂O₂. Upublisert manuskript, Institutt for geofysikk, Universitetet i Oslo.
- NASA (1982) Chemical kinetic and photochemical data for use in stratospheric modelling. Evaluation number 5: NASA panel for data evaluation. NASA, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, JPL 82-57.

VEDLEGG

BESKRIVELSE AV MODELLEN FOR
KJEMISK OMSETNING AV SVOVELDIOKSYD,
NITROGENOKSYDER OG HYDROKARBONER
(GJENGITT FRA ELIASSEN ET AL., 1982)

Reaction Schemes

Reaction	Rate coefficient
<i>Inorganic chemistry</i>	
$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$1.1 \times 10^{-34} \exp(510/T)$
$O + NO + M \rightarrow NO_2 + M$	$3.0 \times 10^{-33} \exp(940/T)$
$O^1D + M \rightarrow O + M$	3.0×10^{-11}
$H_2O + O^1D \rightarrow 2OH$	2.3×10^{-10}
$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$	$2.3 \times 10^{-12} \exp(-1450/T)$
$O_3 + NO_2 \rightarrow NO_3 + O_2$	$1.2 \times 10^{-13} \exp(-2450/T)$
$O_3 + OH \rightarrow HO_2 + O_2$	$1.8 \times 10^{-12} \exp(-930/T)$
$O_3 + HO_2 \rightarrow OH + O_2 + O_2$	$1.4 \times 10^{-14} \exp(-580/T)$
$NO + NO_3 \rightarrow 2NO_2$	1.9×10^{-11}
$NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH$	8.1×10^{-12}
$NO_2 + NO_2 \rightarrow NO + NO_2 + O_2$	$2.3 \times 10^{-13} \exp(-1000/T)$
$NO_2 + NO_3 \rightarrow N_2O_5$	$1.48 \times 10^{-13} \exp(861/T)$
$NO_2 + OH \rightarrow HNO_3$	1.1×10^{-11}
$NO_3 + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + HNO_3$	4.1×10^{-16}
$NO_3 + NO_3 \rightarrow NO_2 + NO_2 + O_2$	$8.5 \times 10^{-13} \exp(-2450/T)$
$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$	$1.24 \times 10^{14} \exp(-10317/T)$
$OH + HO_2 \rightarrow H_2O$	5.1×10^{-11}
$OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$	$2.7 \times 10^{-12} \exp(-145/T)$
$OH + H_2(+O_2) \rightarrow HO_2 + H_2O$	$3.6 \times 10^{-11} \exp(-2590/T)$
$OH + HNO_3 \rightarrow NO_3 + H_2O$	8.0×10^{-14}
$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$3.8 \times 10^{-14} \exp(1245/T)$

Sulphur chemistry

$OH + SO_2 \rightarrow HSO_3$	1.1×10^{-12}
$CH_3O_2 + SO_2 \rightarrow SO_3 + CH_3O$	$<5 \times 10^{-17}$
$HSO_3 + O_2 \rightarrow HSO_4$	1.0×10^{-15}
$HSO_3 + NO \rightarrow HSO_4 + NO_2$	1.0×10^{-12}
$HSO_4 + O_2 \rightarrow SA + HO_2$	1.0×10^{-15}
$SO_3 + H_2O \rightarrow SA^*$	9.1×10^{-13}

* SA: sulphuric acid or sulphate aerosol.

Methane chemistry

$OH + CH_4 \rightarrow CH_3O + H_2O$	$2.4 \times 10^{-12} \exp(-1710/T)$
$CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3O_2$	5.1×10^{-13}
$CH_3O_2 + NO \rightarrow CH_3O + NO_2$	6.5×10^{-12}
$CH_3O_2 + CH_3O_2 \rightarrow CH_3O + CH_3O + O_2$	4.0×10^{-13}
$HO_2 + CH_3O_2 \rightarrow CH_3O_2H + O_2$	$7.7 \times 10^{-14} \exp(1300/T)$
$CH_3O + O_2 \rightarrow HCHO + HO_2$	1.8×10^{-15}
$OH + HCHO \rightarrow H_2O + HCO$	$1.25 \times 10^{-11} \exp(-88/T)$
$NO_3 + HCHO \rightarrow HNO_3 + HCO$	8.0×10^{-16}
$OH + CO \rightarrow CO_2 + H$	$1.35 \times 10^{-13} [1 + P \text{ (atm)}]$
$HCO + O_2 \rightarrow HO_2 + CO$	5.1×10^{-12}

Ethane chemistry

$C_2H_6 + OH \rightarrow \dot{C}_2H_5$	$1.86 \times 10^{-11} \exp(-1236/T)$
$\dot{C}_2H_5 + O_2 \rightarrow C_2H_5O_2$	*
$C_2H_5O_2 + NO \rightarrow C_2H_5\dot{O} + NO_2$	3×10^{-12}
$C_2H_5\dot{O} \rightarrow HCHO + \dot{C}H_3$	33.0
$C_2H_5\dot{O} + O_2 \rightarrow CH_3CHO + HO_2$	3.7×10^{-17}
$CH_3CHO + hv \rightarrow \dot{C}H_3 + \dot{C}HO$	3.1×10^{-3}
$CH_3CHO + OH \rightarrow CH_3\dot{C}O + H_2O$	$6.9 \times 10^{-12} \exp(258/T)$
$CH_3\dot{C}O + O_2 \rightarrow CH_3COO_2$	*
$CH_3COO_2 + NO \rightarrow \dot{C}H_3 + CO_2 + NO_2$	2.6×10^{-12}
$CH_3COO_2 + NO_2 \rightarrow CH_3COO_2NO_2 \text{ (PAN)}$	1.4×10^{-12}
$PAN \rightarrow CH_3COO_2 + NO_2$	$7.94 \times 10^{14} \exp(-12530/T)$

* Very fast reaction step.

Ethylene chemistry

$C_2H_4 + OH \rightarrow CH_2CH_2OH$	$2.2 \times 10^{-12} \exp(385/T)$
$CH_2CH_2OH + O_2 \rightarrow CH_2\dot{O}CH_2OH$	*
$CH_2\dot{O}CH_2OH + NO \rightarrow CH_2OCH_2OH + NO_2$	3.1×10^{-12}
$CH_2OCH_2OH + O_2 \rightarrow HCHO + HCHO + HO_2$	*
$C_2H_4 + O_3 \rightarrow HCHO + \dot{C}H_2O_2$	$9.0 \times 10^{-15} \exp(-2560/T)$
$\dot{C}H_2O_2 + O_2 \rightarrow HO_2 + HO_2 + CO_2$	*

* Very fast reaction step.

Propylene chemistry

$C_3H_6 + OH \rightarrow CH_3\dot{C}HCH_2OH$	$4.1 \times 10^{-12} \exp(545/T)$
$CH_3\dot{C}HCH_2OH + O_2 \rightarrow CH_3CHO\dot{C}H_2OH$	*
$CH_3CHO\dot{C}H_2OH + NO \rightarrow CH_3CHOCH_2OH + NO_2$	3.1×10^{-12}
$CH_3CHOCH_2OH + O_2 \rightarrow CH_3CHO + HCHO + HO_2$	*
$C_3H_6 + O_3 \rightarrow HCHO + CH_3\dot{O}C_2H_5 + HO_2 + CO_2$	$3.05 \times 10^{-15} \exp(-1900/T)$
$\dot{C}H_3CHO + HO_2 + HO_2 + CO_2$	$3.05 \times 10^{-15} \exp(-1900/T)$

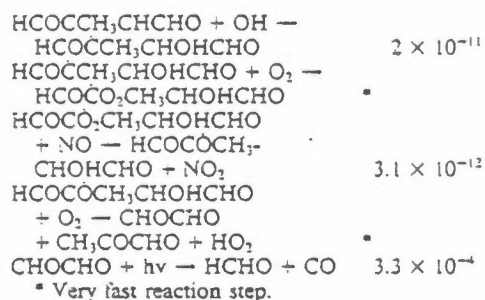
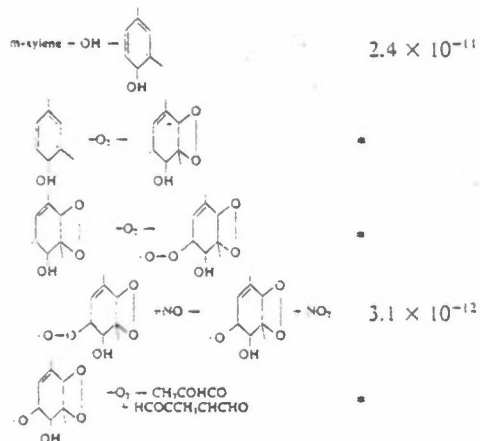
* Very fast reaction step.

n-butane chemistry

$nC_4H_{10} + OH \rightarrow sec\dot{C}_4H_9 + H_2O$	$1.2 \times 10^{-11} \exp(-526/T)$
$sec\dot{C}_4H_9 + O_2 \rightarrow secC_4H_9O_2$	*
$NO + secC_4H_9\dot{O}_2 \rightarrow secC_4H_9\dot{O} + NO_2$	3.0×10^{-12}
$secC_4H_9\dot{O} + O_2 \rightarrow HO_2 + CH_3COC_2H_5$	2.1×10^{-16}
$secC_4H_9\dot{O} \rightarrow CH_3CHO + \dot{C}_2H_5$	1.2×10^3
$CH_3COC_2H_5 + hv \rightarrow \dot{C}_2H_5 + CH_3\dot{C}O$	6.5×10^{-6}
$CH_3COC_2H_5 + OH \rightarrow CH_3CO\dot{C}HCH_3 + H_2O$	3.4×10^{-12}
$CH_3CO\dot{C}HCH_3 + O_2 \rightarrow CH_3COCHO\dot{C}H_3$	*
$CH_3COCHO\dot{C}H_3 + NO \rightarrow CH_3COCH\dot{O}CH_3 + NO_2$	3.0×10^{-12}
$CH_3COCH\dot{O}CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3COCOCO\dot{C}H_3 + HO_2$	*
$CH_3COCOCO\dot{C}H_3 + hv \rightarrow CH_3\dot{C}O + CH_3\dot{C}O$	1.4×10^{-3}

* Very fast reaction step.

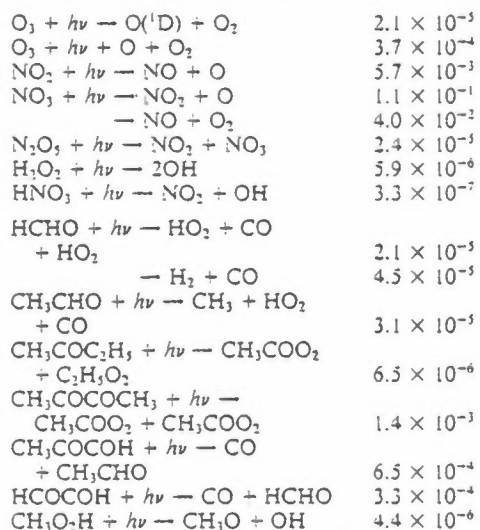
m-xylene chemistry



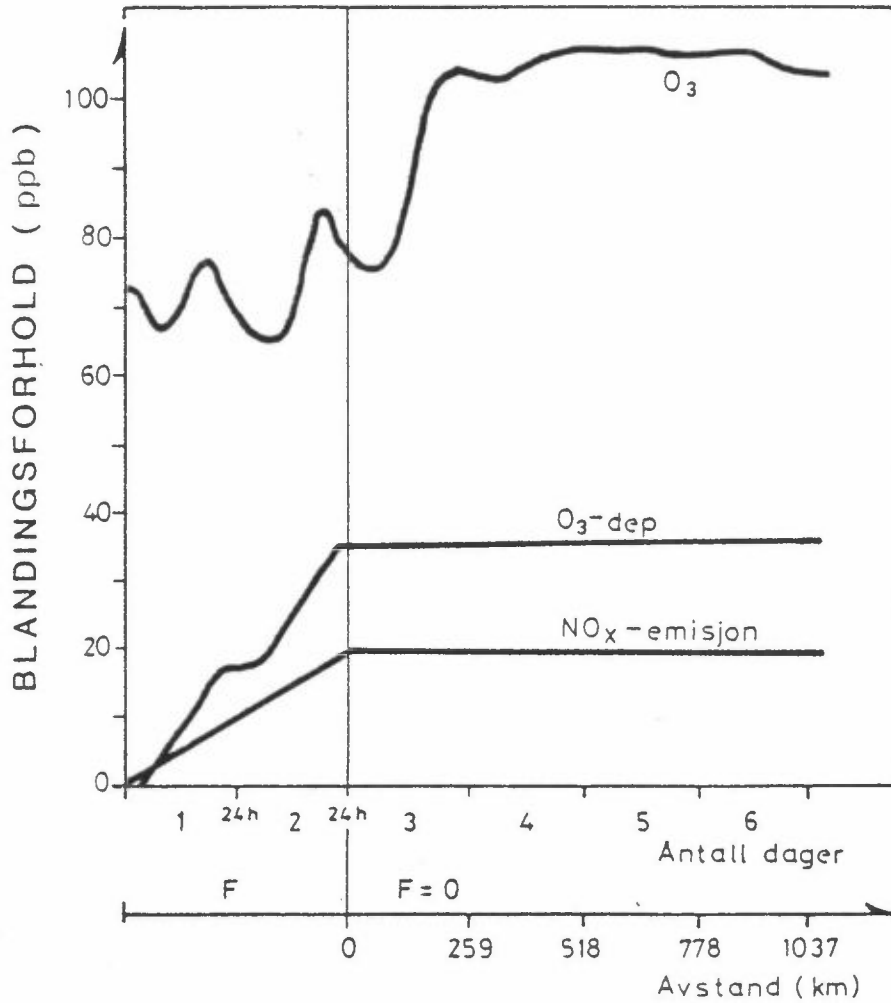
* Very fast reaction step.

Process	Noon photolysis rate* (s ⁻¹)
---------	--

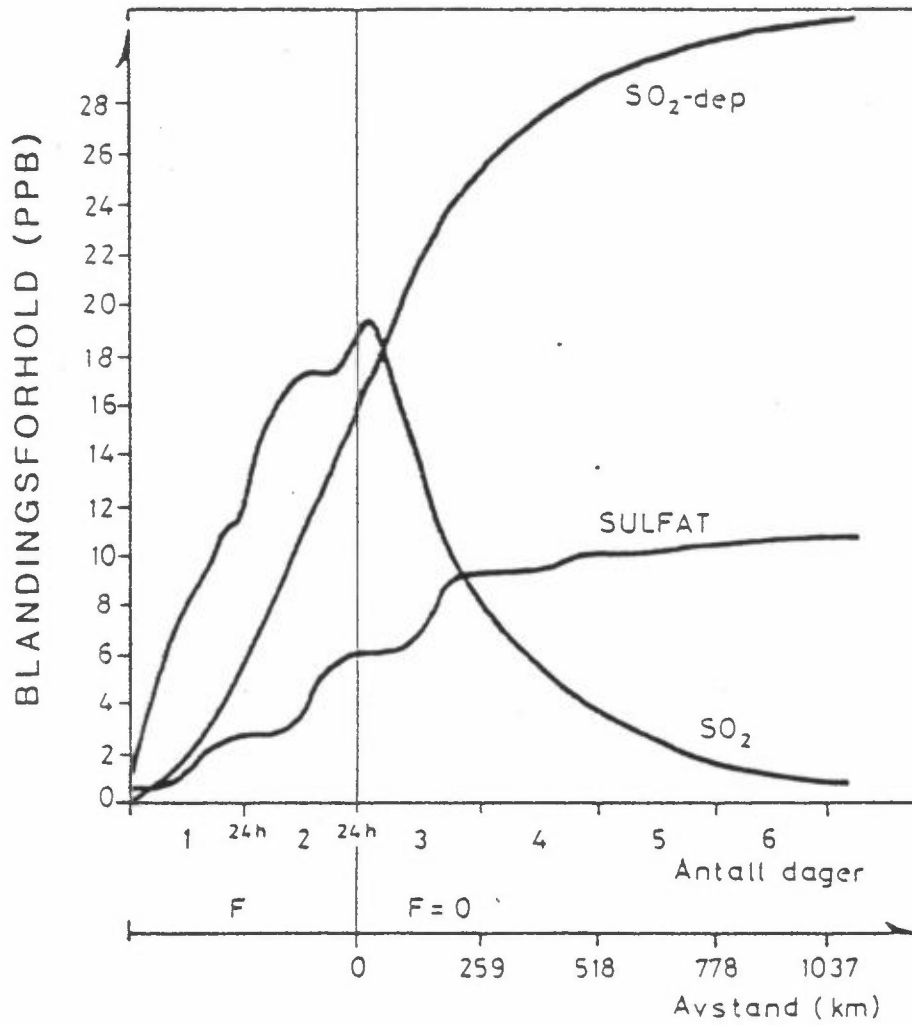
Photochemical processes



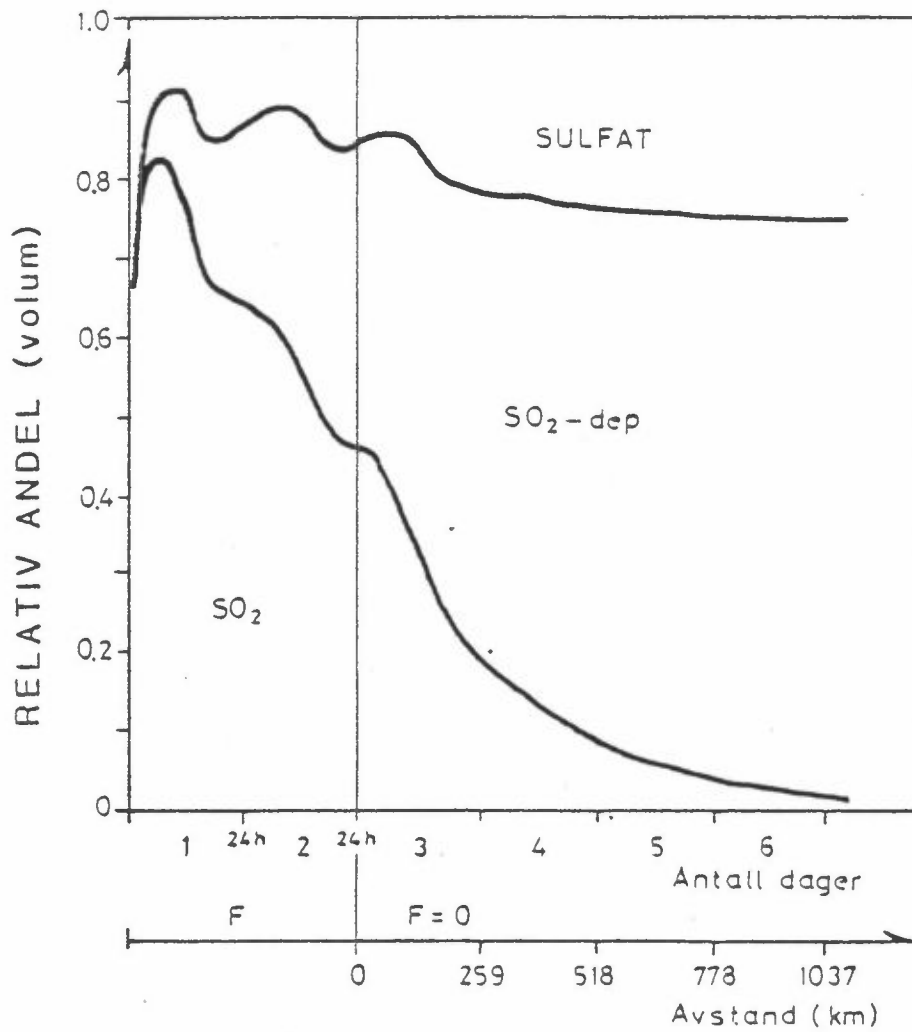
* At 50°N latitude, ground level.



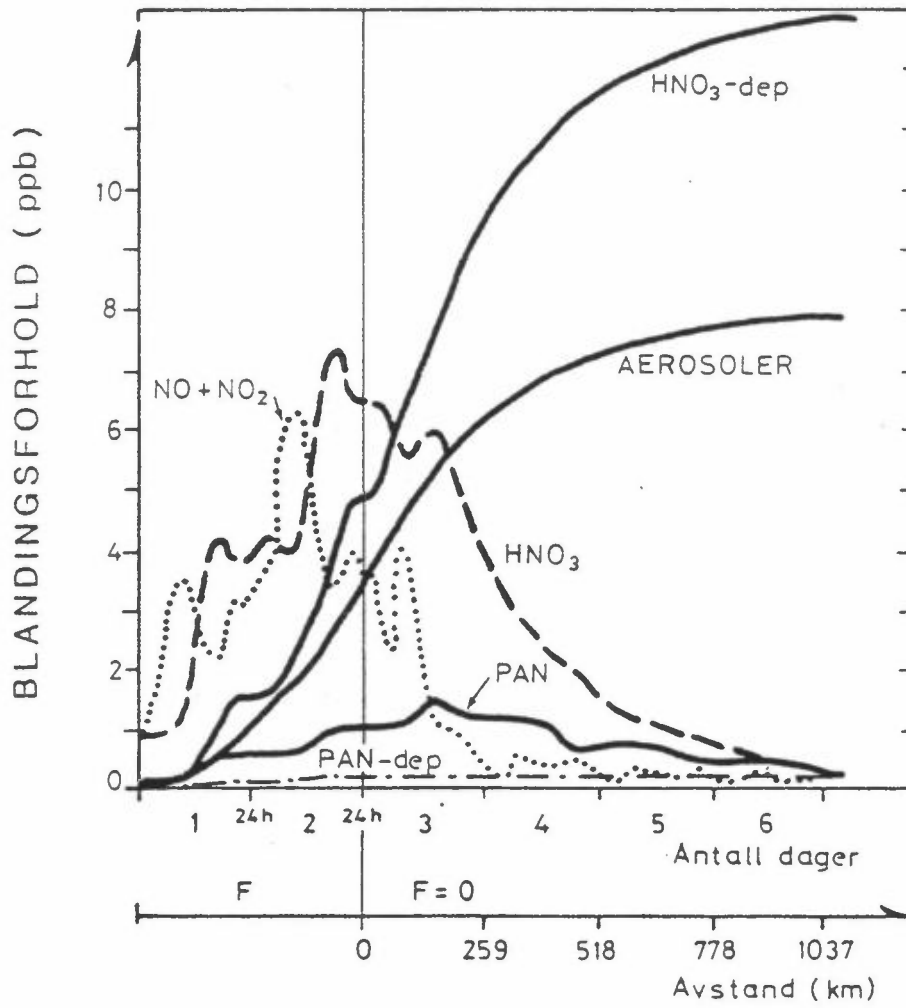
Figur 1: Utviklingen med tiden for konsentrasjonen av ozon, den akkumulerte mengde av deponert ozon (O_3 -depl) og den akkumulerte mengde av emittert NO_x (NO_x -emisjon). Utslippene (F) stanser kl 24 2.dag, deretter transport over hav ($F = 0$). Transportavstanden er beregnet på grunnlag av 3 ms^{-1} midlere vindhastighet.



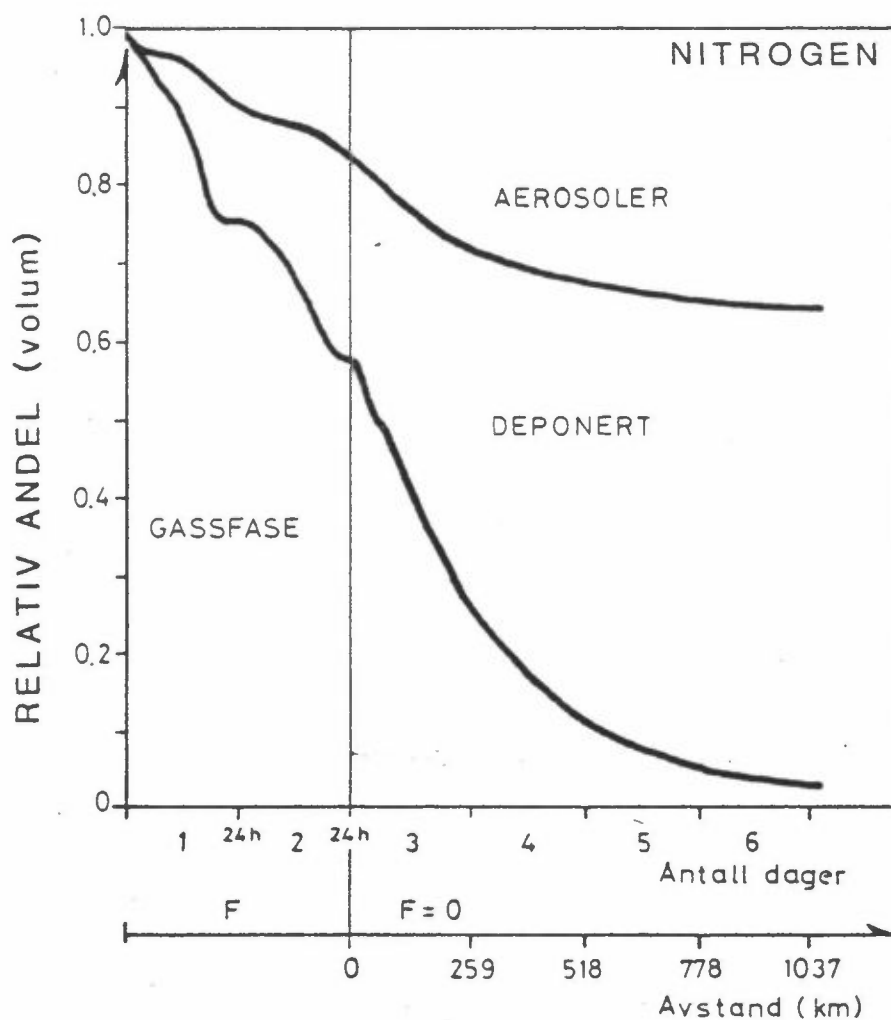
Figur 2: Utviklingen med tiden for konsentrasjonen av SO_2 , sulfat og den akkumulerte mengden av deponert SO_2 (SO_2 -dep). Se ellers fig. 1.



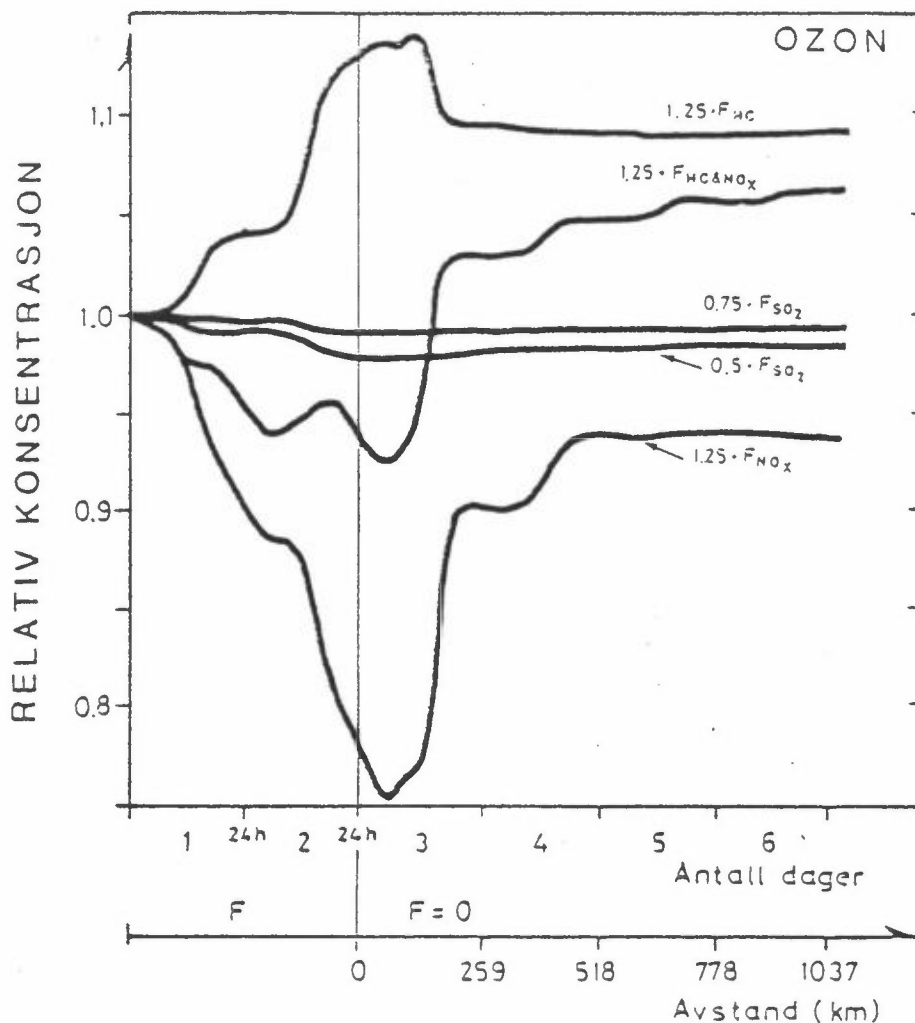
Figur 3: Relativ fordeling på volumbasis av svovelkomponentene: SO_2 , sulfat og akkumulert deponert SO_2 . Se ellers fig. 1.



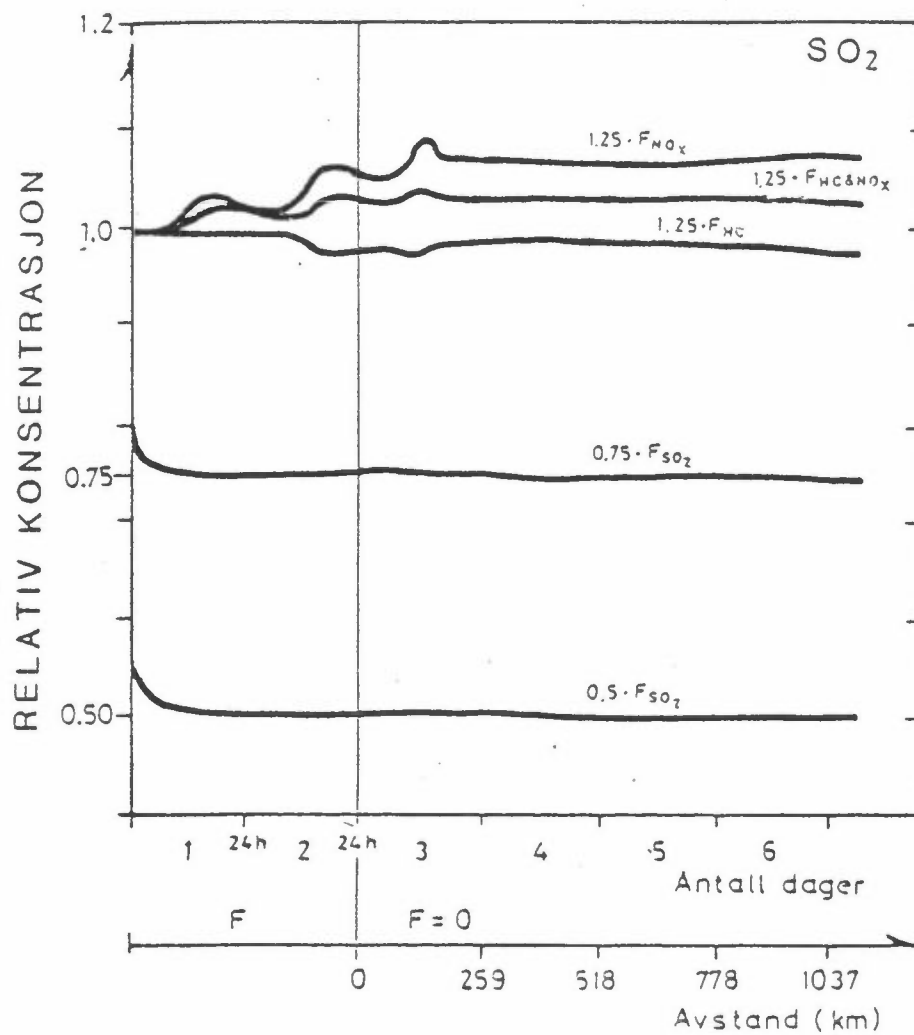
Figur 4: Utviklingen med tiden av konsentrasjonen av HNO₃, summen av NO og NO₂, PAN, nitrogenholdige aerosoler og den akkumulerte mengden av deponert HNO₃ og PAN. Se ellers fig. 1.



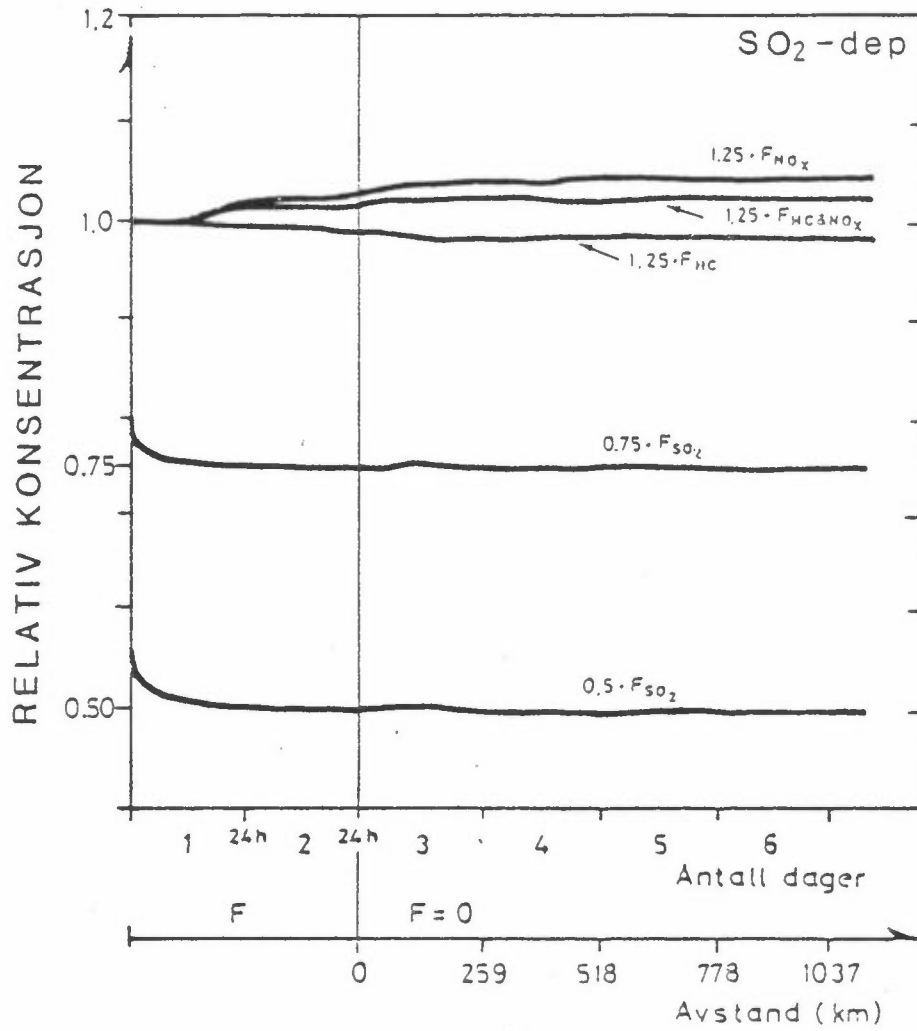
Figur 5: Relativ fordeling på volumbasis av nitrogenforbindelsene i gassfase, som aerosoler og akkumulert, deponert mengde. Se ellers fig. 1.



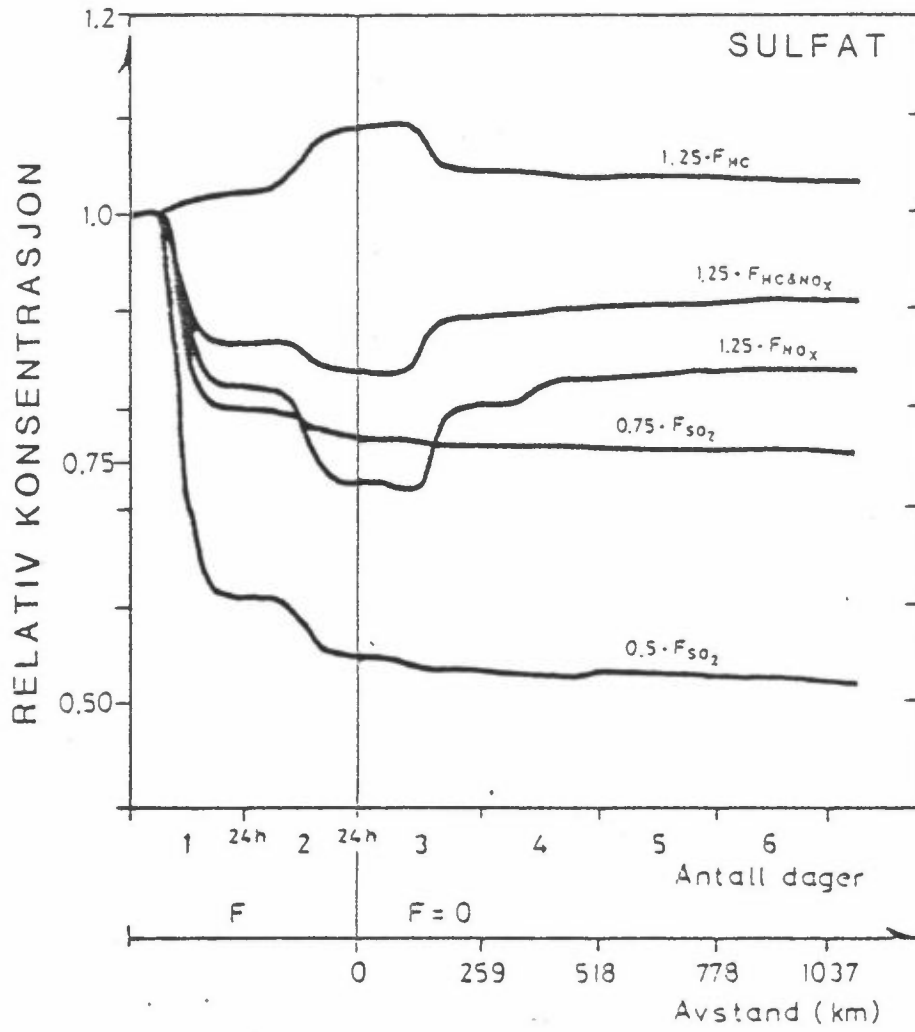
Figur 6: Konsentrasjonsutviklingen med tiden for ozon relativt til konsentrasjonsforløpet med engelske 1978-utslipp. (1978-utslipp gir relativ konsentrasjon lik en). $1.25 F_{HC \& NO_x}$: 25% økning både av HC og NO_x utslippet, $1.25 F_{NO_x}$: 25% økning av NO_x , $0.75 F_{SO_2}$ og $0.5 F_{SO_2}$: 25 og 50% reduksjon av SO_2 utslippet. F angir utslippsområdet med 2 døgns passeringstid, F = 0 transport over hav uten utslipp. Transportavstanden i le av England er beregnet på basis av 3 ms^{-1} midlere vindhastighet.



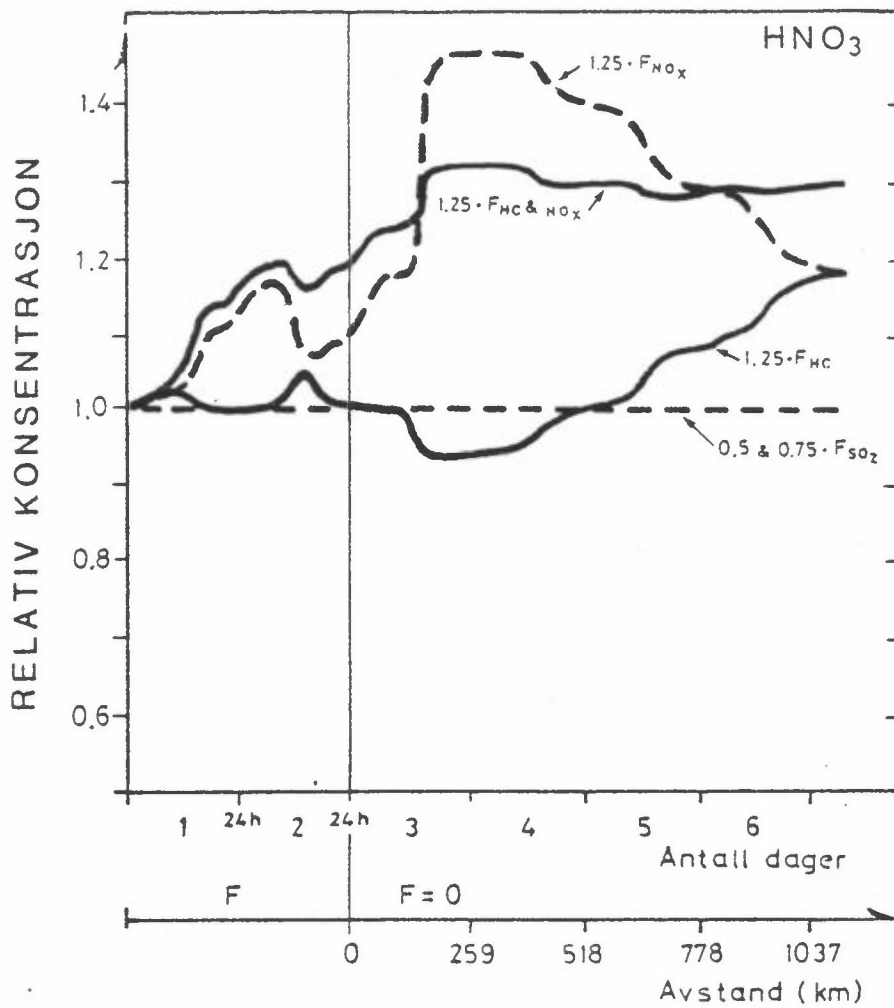
Figur 7: Relativ konsentrasjonsutvikling for SO₂ i forhold til engelske 1978-utslipp for ulike utslippsendringer. Se fig. 6.



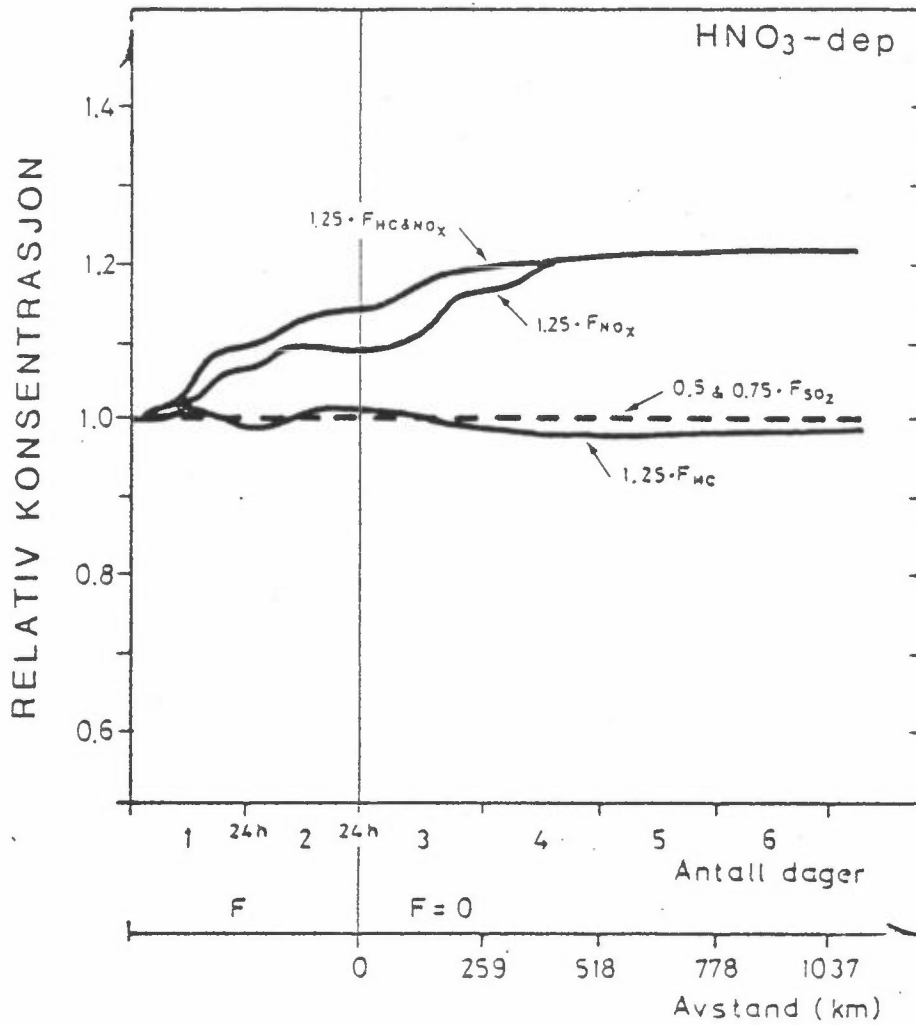
Figur 8: Relativ endring i akkumulert, deponert SO₂ for ulike utslippsendringer. Se fig. 6.



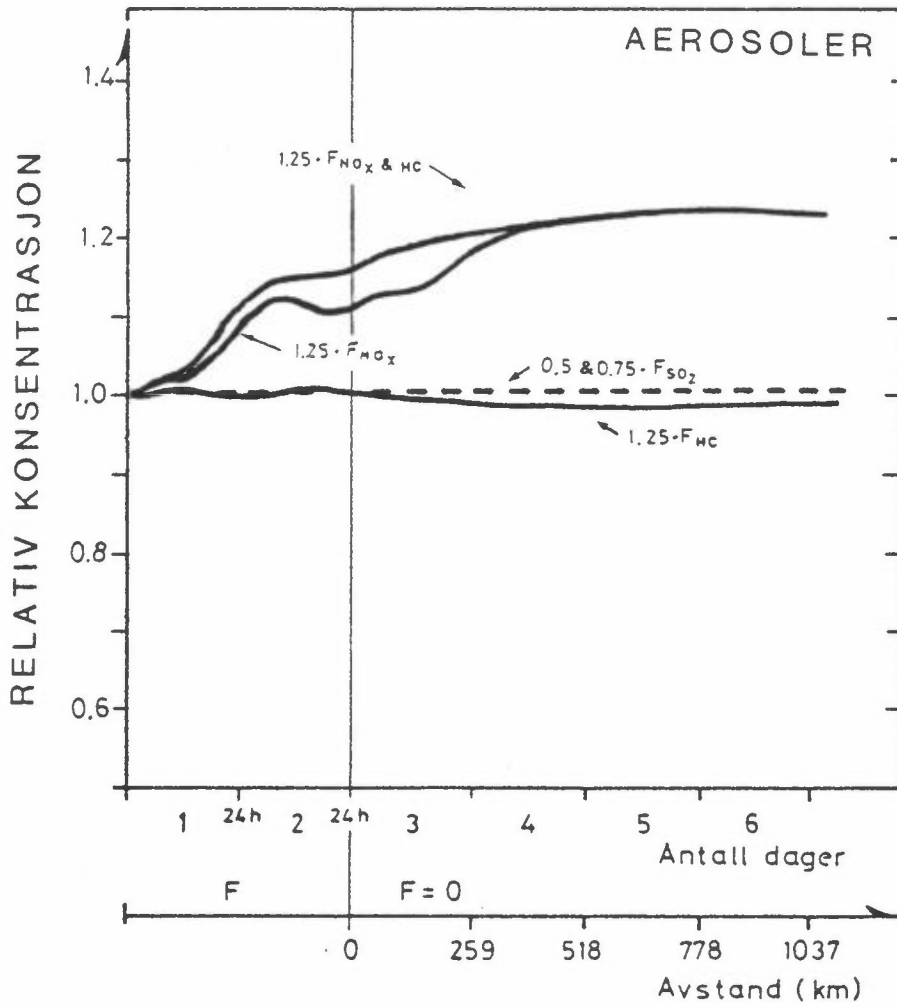
Figur 9: Relativ endring i sulfatkonsentrasjonen for ulike utslippsendringer. Se fig. 6.



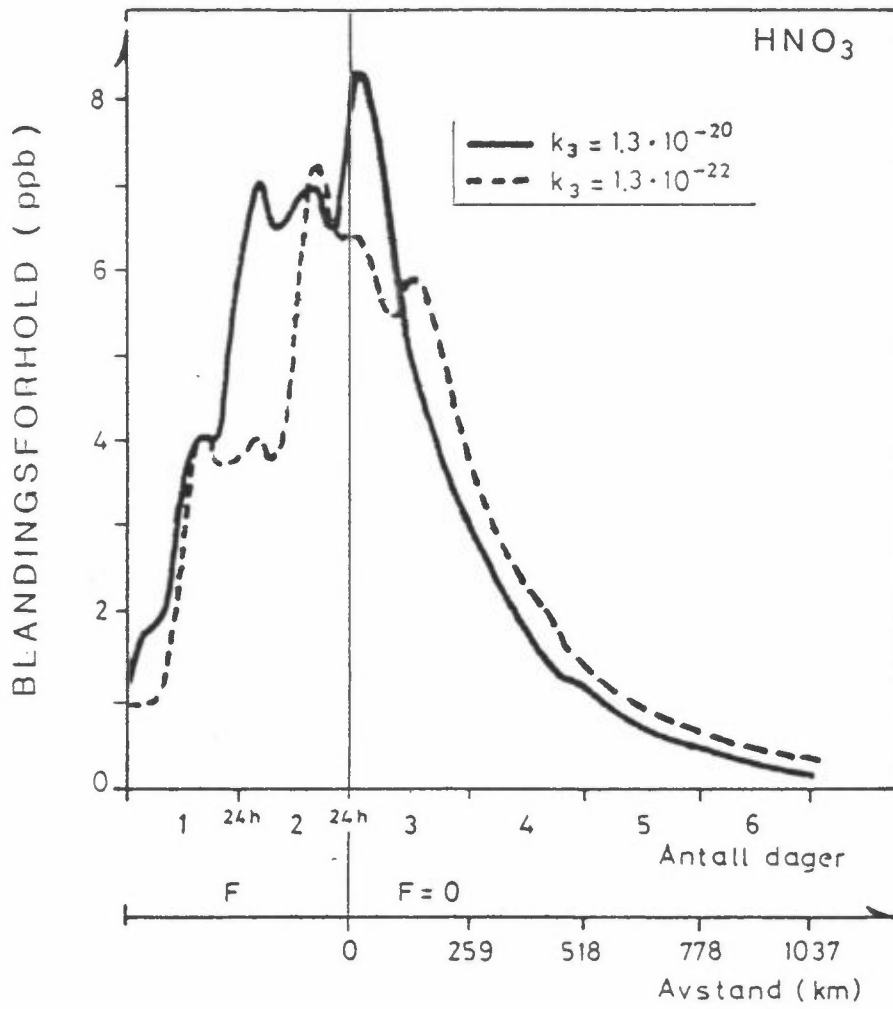
Figur 10: Relativ endring i HNO_3 -konsentrasjonen for ulike utslippsendringer. Se fig. 6.



Figur 11: Relativ endring i akkumulert, deponert HNO₃ for ulike utslippsendringer. Se fig. 6



Figur 12: Relativ endring i konsentrasjonen av nitrogenholdige aerosoler for ulike utslippsendringer. Se fig. 6.



Figur 13: Konsentrasjonsutviklingen med tiden for HNO_3 i gassfasen ved valg av reaksjonshastighet $1.3 \cdot 10^{-20}$ og $1.3 \cdot 10^{-22}$ $\text{cm}^3/\text{molekyl} \cdot \text{s}$ for reaksjonen $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3$ (R3).



NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING

NILU

(NORGES TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE FORSKNINGSRÅD)
POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM
ELVEGT. 52.

TLF. (02) 71 41 70

RAPPORTTYPE Oppdragsrapport	RAPPORT NR. OR 16/83	ISBN--82-7247- 374-7
DATO FEBRUAR 1983	ANSV.SIGN. B. Ottar	ANT. SIDER 39
TITTEL Omsetning av svovel og nitrogen i atmosfæren.		PROSJEKTLEDER Ø. Hov
		NILU PROSJEKT NR. O-8234
FORFATTER(E) J.Jerre, Ø.Hov og I.S.A.Isaksen		TILGJENGELIGHET** A
		OPPDRAGSGIVERS REF.
OPPDRAGSGIVER Miljøverndepartementet, Norge		
3 STIKKORD (å maks. 20 anslag) Svoveldioksyd nitrogenoksyder		langtransport
REFERAT (maks. 300 anslag, 5-10 linjer) Det er undersøkt hvordan forandringer av engelske utslipp av svoveldioksyd, nitrogenoksyder og hydrokarboner kan påvirke avsetningen av svovel og nitrogenkomponenter over Sør-Skandinavia. Beregningene viser at en 25% reduksjon av engelske SO ₂ -utslipp vil føre til 20-25% reduksjon i mengden av svovel som avsettes over Sør-Skandinavia i episoder med transport fra England.		
TITLE The turnover of sulphur and nitrogen in the atmosphere.		
ABSTRACT (max. 300 characters, 5-10 lines. The influence of changes in British emissions of sulphur dioxide, nitrogen oxides and hydrocarbons on the deposition of sulphur and nitrogen species over southern Scandinavia, is investigated. The calculations show that a 25% reduction in British sulphur dioxide emissions may reduce the total deposition of sulphur over southern Scandinavia by 20-25% in episodes with transport from the UK.		

**Kategorier: Åpen - kan bestilles fra NILU A
Må bestilles gjennom oppdragsgiver B
Kan ikke utleveres C