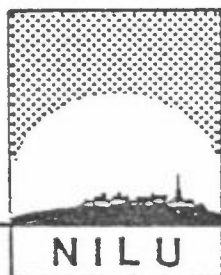


NILU OR : 52/83  
REFERANSE : 0-8116  
DATO : JUNI 1984

FOTOKJEMISKE OKSIDANTER I NEDRE TELEMARK.  
VIRKNINGEN AV KLOR

Øystein Hov



NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING

POSTBOKS 130.- 2001 LILLESTRØM

NILU OR : 52/83  
REFERANSE : 0-8116  
DATO : JUNI 1984

**FOTOKJEMISKE OKSIDANTER I NEDRE TELEMARK.  
VIRKNINGEN AV KLOR**

Øystein Hov

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING  
POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM  
NORGE

ISBN-82-7247-421-2

## SAMMENDRAG

NILU har hatt i oppdrag fra Norsk Hydro og SFT å vurdere dannelsen i Grenlandsområdet. Utslippene av klor ( $\text{Cl}_2$ ) på Herøya synes å være årsaken til den betydelige fotokjemiske aktiviteten som er observert på Klyve gjennom målinger av peroksyacetylnitrat (PAN) sommeren 1982. Reduksjon i utslippene av klor vil trolig begrense den fotokjemiske aktiviteten i le av Herøya.

Modellberegninger viser at en reduksjon i utslippene av  $\text{NO}_x$  på Herøya vil øke den fotokjemiske aktiviteten. Utslippene av hydrokarboner i Bamble gir bare et lite bidrag til fotokjemisk aktivitet og partikkeldannelse i le av Herøya. Bamble-utslippene er målt å variere mellom 120 og 450 kg/h i perioden 1979-1982. Variasjon mellom 0 og 900 kg/h ville ført til inntil  $\pm$  30% endring i konsentrasjonen av PAN og noe mindre for ozon i en avstand på 2-3 km nord for Herøya, i forhold til en beregning med 450 kg/h som utslipp. Industrien mener at 120 kg/h har vært det normale utslippet i Bamble i perioden 1981-1984. Endring av hydrokarbonutslippene fra trafikken i Grenland med  $\pm$  50% ville ført til inntil  $\pm$  30% endring i PAN og  $\pm$  15-20% i verdiene av ozon, hydroksyl, nitrogendioksid og salpetersyre i le av Herøya.

Fotodissosiasjonen av  $\text{Cl}_2$  er så rask at dannelsen av sekundære forurensningsgasser i le av Herøya er omtrent like effektiv om våren og høsten som om sommeren.



INNHOLOSFORTEGNELSE

	Side
SAMMENDRAG .....	3
KONKLUSJONER .....	7
1 FOTOKJEMISKE OKSIDANTER I GRENLAND .....	11
2 MÅLINGER AV O <sub>3</sub> , NO <sub>x</sub> OG PAN PÅ KLYVE SOMMEREN 1982 ....	13
3 MODELL FOR DANNELSE OG SPREDNING AV FOTOKJEMISKE OKSIDANTER I LE AV HERØYA .....	14
4 UTSLIPP AV SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , HCl, Cl <sub>2</sub> OG HC I GRENLAND .....	15
5 FOTOKJEMISK BETYDNING AV Cl <sub>2</sub> .....	17
6 MODELLBEREGNING AV FOTOKJEMISK OKSIDANTDANNELSE I SJØBRISFRONTEN I LE AV HERØYA .....	17
6.1 Modellberegningenes følsomhet for parameter- endringer.....	20
6.2 Hvordan stemmer beregningene med målte verdier? ..	24
7 REFERANSER .....	25
8 FIGURER .....	27
VEDLEGG 1: MATEMATISK MODELLFORMULERING. NUMERISK LØSNINGSMETODE .....	43
1 MATHEMATICAL FORMULATION .....	45
2 NUMERICAL METHODS .....	47
REFERENCES .....	48
FIGURES .....	49
VEDLEGG 2: BESKRIVELSE AV DEN KJEMISKE MODELLEN .....	51
1 CHEMISTRY .....	53
1.1 Formation of O <sub>3</sub> , PAN, HNO <sub>3</sub> and H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ..	54
REFERENCES .....	60
VEDLEGG 3: TEKNISKE SIDER VED MODELLRESULTATENE .....	61
1 RADICAL SPECIES, ALDEHYDES AND CHLORINATED SPECIES IN THE HERØYA PLUME	63
2 THE ROLE OF HYDROXYL AND ATOMIC CHLORINE IN THE DECOMPOSITION OF HYDROCARBONS OVER HERØYA .....	64
3 NUMBER OF GRID CELLS .....	65
4 INTERFERENCE OF SIMULTANEOUS CHANGES OF MODEL PARAMETERS .....	66
REFERENCES .....	66
FIGURES .....	67



## KONKLUSJONER

Modellberegninger utført av NILU har tidligere vist at det er liten mulighet for lokal dannelse av fotokjemiske oksidanter i Grenlandsområdet. Dette skyldes store  $\text{NO}_x$ -utslipp (Gram et al., 1980). NILU har hatt i oppdrag fra SFT og Norsk Hydro å vurdere disdannelsen i Grenlandsområdet. I den forbindelse ble det reist spørsmål om fotokjemiske prosesser kan tenkes å bidra til partikkeldannelsen, særlig i land-sjøbris situasjoner i sommerhalvåret. Sommeren 1982 ble det satt i gang målinger av konsentrasjonen av peroksyacetylnitrat (PAN) på Klyve, samtidig som ozon, nitrogenoksider og lysspredning (dis) ble målt. Det ble målt høye konsentrasjoner av PAN i sjøbrisen fra Herøya, maksimalt 14.6 ppbv som timesverdi. Dette er 2.5 ganger mer enn det som er målt som maksimal timesverdi annetsteds i Norge. Ozonkonsentrasjonen var samtidig 87 ppbv, noe som gir et  $\text{O}_3$ /PAN-volumforhold på 6. Et forhold på 30 er vanlig i Maridalen. Dette er en indikasjon på en betydelig fotokjemisk aktivitet i le av Herøya, av en annen karakter enn det som er vanlig ellers i Norge.

Nye modellberegninger av den fotokjemiske omsetningen i røyk-massene som transporteres med sjøbrisen fra Herøya er utført ved NILU. Disse beregningene viser at den fotokjemiske aktiviteten settes i gang av  $\text{Cl}_2$ -utslippene fra magnesiumproduksjonen på Herøya. Fotodissosiasjonen av  $\text{Cl}_2$  skjer raskt, og atomært klor dannes. Dette reagerer raskt med hydrokarboner som stammer fra trafikk, bruk av løsningsmidler og i mindre grad fra petrokjemianleggene i Bamble.

Beregningene viser god overensstemmelse med målingene av ozon og PAN på Klyve, mens konsentrasjonen av nitrogenoksider overestimeres i forhold til det som ble målt på en bestemt dag sommeren 1982 (7/8-82). Modellberegningene gir derved en rimelig god forklaring på det observerte forløp av forureningsgasser på Klyve.



Modellen ble brukt til å vurdere betydningen av de ulike utslippene. Endring av  $\text{Cl}_2$ -utslippene på Herøya ga markerte utslag i de beregnede konsentrasjoner av PAN, ozon, hydroksyl, salpetersyre og sulfat i le av Herøya. Konsentrasjonen av PAN sank med en faktor 30 hvis  $\text{Cl}_2$ -utslippene ble tatt bort. En 50% økning eller reduksjon av  $\text{Cl}_2$ -utslippene førte til ca 50% økning eller reduksjon i PAN-verdiene, mens virkningen på ozon, salpetersyre og sulfat var mindre.

En 50% reduksjon av  $\text{NO}_x$ -utslippene på Herøya ble beregnet å gi høyere konsentrasjoner av PAN, ozon og hydroksyl, mens salpetersyre var uforandret. En 99%  $\text{NO}_x$ -utslippsreduksjon ga enda høyere PAN, ozon og hydroksyl-verdier. Økning av  $\text{NO}_x$ -utslippene førte til lavere nivåer av de sekundære forurensningsgassene. Reduksjon av  $\text{NO}_x$ -utslippene på Herøya synes derfor lite ønskelig dersom en vil redusere dannelsen av fotokjemiske oksidanter.

Utslippene i Bamble er tatt inn i modellen ved at de virket inn på sammensetningen av luften i sjøbrisfronten over Herøya. Utslippene av hydrokarboner i Bamble er målt å variere mellom 120 og 450 kg/h i perioden 1979-1982. Industrien mener at 120 kg/h har vært det normale utslipp i perioden 1981-1984. Totalutslippene av hydrokarboner i Bamble ble variert mellom 120 og 900 kg/h i modellen (inkludert propan og i-butan som vanligvis oppfattes som lite reaktive og er ikke konsesjonsbelagt). Dette førte til  $\pm$  30% endring av konsentrasjonene av PAN i le av Herøya i forhold til en standard beregning med 450 kg/h som Bamble-utslipp. Endringen i PAN-konsentrasjonen ved reduksjon fra 120 kg/h til null var 5-10%. Effekten på ozon var mindre, og på hydroksyl nesten ikke merkbar. Det tyder på at dagens Bamble-utslipp bare i ubetydelig grad påvirker dannelsen av sulfat- og nitratforbindelser (disdannere) i le av Herøya i godværssituasjoner. Under andre værforhold kan trolig den samme konklusjonen trekkes, men det er ikke undersøkt spesielt her.

Endringer i trafikkutslippene i Grenland med  $\pm 50\%$ , førte til  $\pm 30\%$  endring i konsentrasjonene av PAN og  $\pm 15-20\%$  endring i ozon, hydroksyl, nitrogendioksid og salpetersyre.

Beregninger for andre årstider enn sommer ble også gjort. I godvær er fotodissosiasjonen av  $\text{Cl}_2$  rask nok både vår og høst til å gi omtrent det samme konsentrasjonsforløp av sekundære forurensninger som om sommeren.



## FOTOKJEMISKE OKSIDANTER I NEDRE TELEMAR. VIRKNINGEN AV KLOR

### 1 FOTOKJEMISKE OKSIDANTER I GRENLAND

Figur 1 viser de viktigste industrier og befolkningskonsentrasjoner i Grenland. På sør-vestsiden av Frierfjorden er de petrokjemiske anleggene i Bamble, hvor det slippes ut eten ( $C_2H_4$ ), propen ( $C_3H_6$ ), propan ( $C_3H_8$ ) og andre mettede hydrokarboner. På Herøya på nord-østsiden av fjorden framstilles en lang rekke kjemiske produkter, så som ammoniakk, salpetersyre, kunstgjødsel, magnesium og polyvinylklorid. På Herøya skjer det utslipp til luft av gasser som svoveldioksid ( $SO_2$ ), nitrogenoksider ( $NO_x$ , summen av  $NO$  og  $NO_2$ ), ammoniakk ( $NH_3$ ), klor ( $Cl_2$ ), saltsyre ( $HCl$ ), vinylklorid ( $C_2H_3Cl$ ) og små mengder andre hydrokarboner. I forbindelse med produksjonen av Portland sement ved Brevik er det utslipp av  $SO_2$  og  $NO_x$ . Celluloseindustrien i Skien gir opphav til  $SO_2$  og luktutslipp. Lokaltrafikken i området, gjennomgangstrafikken på E-18, og båttrafikken langs kysten og gjennom Frierfjorden, husoppvarming og spredt industri ellers forårsaker utslipp av hydrokarboner,  $NO_x$  og  $SO_2$ . Det bor ca. 90.000 mennesker innenfor kartutsnittet på  $16 \times 32 \text{ km}^2$  vist i fig. 1. Befolkningen er konsentrert langs Skiensvassdraget og ved Frierfjorden i Brevik og Stathelle.

Land-sjøbris sirkulasjonen i fjord-dal systemet er et viktig trekk ved de meteorologiske forhold i nedre Telemark. Om sommeren er den dominerende vindretningen fra nord til nord-vest om natten og om morgenen, fulgt av en stagnasjonsperiode og sjøbris fra sør til sørøst. Den fremherskende vindretning er fra nord om vinteren. I fig. 2 er vist middelfordelingen over døgnet for frekvens av vind fra sektorene sør og sørøst ( $135^\circ - 195^\circ$ ) og nord og nordvest ( $315^\circ - 15^\circ$ ) på Ås, midlet over perioden 1.6-31.8.1977 (Schjoldager og Thorstad, 1978).

Det har vært mye offentlig debatt rundt forurensningssituasjonen i nedre Telemark. Rensetiltak har ført til at industriutslippene av  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$  og støv er mye lavere i dag enn for ti år siden. Området rundt Frierfjorden og langs Skiensvassdraget er fremdeles belastet med hyppigere og mer vedvarende dissitasjoner enn andre steder i nærheten. Folk flest merker dette særlig i godværsperioder om sommeren.

Det har vært gjort omfattende målinger av gassformige forurensningskomponenter i Grenland i de siste ti år. Kontinuerlige målinger av ozon har vært foretatt på flere målestasjoner, både på oppvinds-(Langesund) og medvinds-siden av industrianleggene (Klyve, Haukenes, Bjørnstadjordet).

Kontinuerlige målinger av konsentrasjonen av  $\text{NO}_x$  har vært gjort på Klyve, og enkeltprøver har vært analysert med hensyn på hydrokarboner. Stort sett har ozon-konsentrasjonene noen kilometer i le av Herøya vært sammenlignbare med konsentrasjonene på oppvindssiden i sjøbris situasjoner, se fig. 3. I en del tilfeller har det vært observert en lokal dannelse av ozon på 5-25 ppbv (Hanssen og Sivertsen, 1977, Schjoldager og Thorstad, 1978, 1979, Schjoldager og Stige, 1980, Schjoldager et al., 1981).

Det har vært gjort modellberegninger av dannelsen av fotokjemiske oksidanter i nedre Telemark med en kombinert transport-kjemi modell. Modellen hadde tre vertikale lag og dekket rutenettet på  $16 \times 32 \text{ km}^2$  vist i fig. 1 med en rutestørrelse på  $1 \text{ km}^2$ . Den var en vanlig fotokjemimodell hvor det bare var tatt hensyn til utslipp av hydrokarboner og  $\text{NO}_x$ . Modellberegningene viste at det ikke var særlig mulighet for en økning i den fotokjemiske aktiviteten i le av industrianleggene på den romlige skala som modellen dekket (Gram et al., 1980).

Slik denne modellen var formulert, tydet beregningene på at den fotokjemiske aktiviteten i Grenlandsområdet var liten.

Målinger av PAN som indikator på fotokjemisk aktivitet i forurenset luft og betydningen av  $\text{Cl}_2$  for fotokjemisk dannelse av  $\text{O}_3$ , PAN, nitrat og sulfat er diskutert i denne rapporten.

## 2 MÅLINGER AV O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> OG PAN PÅ KLYVE, SOMMEREN 1982

Konsentrasjonene av O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> og PAN sammen med lysspredningskoeffisienten ( $b_{\text{scat}}$ ) ble målt kontinuerlig på Klyve, se kartet på fig. 1. Målingene ble utført av SFT's kontrollseksjon for industriforurensning i nedre Telemark. Detaljer om målemetodene er gitt av Schjoldager et al. (1983). Konsentrasjonen av PAN ble målt i 85 døgn på Klyve sommeren 1982. Den høyeste timesverdien var 14.6 ppbv, 7/8 kl 1600. Timesverdier over 10 ppbv ble observert 23 ganger i løpet av sommeren. For 95 prosentil verdiene av PAN var O<sub>3</sub>/PAN volumforholdet 13. I le av Oslo er det tilsvarende forhold ca 30 (Schjoldager et al., 1983). Den døgnlige variasjonen av konsentrasjonen av O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> og PAN på Klyve 7/8 1982, dagen med den høyeste observerte PAN-konsentrasjonen sommeren 1982, er vist i fig. 4. Ozonkonsentrasjonene målt ved Langesund er også vist. Det var pent og varmt vær med land-sjøbris sirkulasjon, og maksimumstemperaturen var 27.1<sup>0</sup> C kl 1700. Sjøbrisen satte inn på Klyve ved 10-tiden, jfr. vindpilene på fig. 4, samtidig som konsentrasjonene av PAN og O<sub>3</sub> økte vesentlig. Ozonkonsentrasjonene på Klyve og Langesund var sammenlignbare, mens det ble målt 102 ppbv som maksimal timesverdi på Haukenes. NO<sub>x</sub>-konsentrasjonen på Klyve ble målt til 4-8 ppbv over dagen, med NO<sub>2</sub> som dominerende komponent. Trajektorier i 850 mb viser sør-østlig transport over Sovjet Unionen, Polen, Øst Tyskland og Danmark (Saltbones, Meteorologisk institutt, personlig meddelelse, 1983), med mulighet for tilførsel av forurensninger utenfra.

Det var flere døgn sommeren 1982 med konsentrasjonsforløp som lignet det som ble observert 7/8. Målingene viste at det var betydelig fotokjemisk aktivitet i le av industrianleggene i Grenland. Avstanden fra Herøya til Klyve er omkring 3 km, og transporttiden under 1 time. Dette er ulikt forholdene i f.eks. røykfanen fra en by, hvor maksimumskonsentrasjonene av de sekundære luftforurensningene som regel kan observeres mye lenger unna forurensningskildene. Forholdet mellom O<sub>3</sub> og PAN var ca 8 på Klyve, mens ca 30 er vanlig i byforurensning.

### 3 MODELL FOR DANNELSE OG SPREDNING AV FOTOKJEMISKE OKSIDANTER I LE AV HERØYA

Det er blitt gjort modellberegninger av den fotokjemiske utviklingen og spredningen av forurensninger fra Herøya i sjøbrisfronten. Det ble lagt inn et rutenett på tvers av sjøbrisretningen (jfr. fig. 1). Luftmassene ble antatt å ligge i ro over Herøya i en time i stagnasjonsperioden, samtidig som bredden av røykmassene ble antatt å øke fra 500 til 1500 m i modellen. Deretter satte sjøbrisen inn (1.5 m/s), og røykfanen ble antatt å ekspandere i bredden med en hastighet lik 1/3 av vindhastigheten. Startkonsentrasjoner ved begynnelsen av stagnasjonsperioden ble beregnet ved å anta midlere Grenlandsutslipp i 12 timer. To viktige antagelser ble gjort i modellen: a) Forurensningene ble antatt godt blandet vertikalt mellom bakken og blandingshøyden på 250 m, b) Den horisontale vinden ble antatt konstant med høyden. Meteorologiske observasjoner som er gjort av Sivertsen (1975) i Grenland viste at sjøbriskomponenten av vinden er nær konstant med høyden i de første timene etter stagnasjonsperioden om morgenen. Om ettermiddagen utviklet det seg et vindmaksimum i ca 150 m høyde. Sjøbris-systemet hadde en gjennomsnittshøyde på 500-600 m tidlig på ettermiddagen. Det kan derfor virke som om valget av 250 m som blandingshøyde i modellen, er for lavt. Det antas imidlertid at forurensningslaget ligger under den vertikale begrensningen av sjøbrissystemet over og nær ved kildene. Betydningen av valget av 250 m som blandingshøyde er undersøkt nøyere i modellberegningene.

Valget av 1 time som stagnasjonsperiodens lengde ble gjort på grunnlag av undersøkelser til Sivertsen (1975) og Tveita (SFT Telemark, 1981, personlig meddelelse). I modellberegningene som det legges mest vekt på her, var det fire ruter på tvers av vindretningen i sjøbrisfronten. Rutene ekspanderte i bredde ettersom røykfanen ekspanderte i le av Herøya. På den måten ble antall ruter bevart. Modellen er tidligere beskrevet av

Hov og Isaksen (1981) i en noe enklere form, og anvendt på røykfanen fra et fossilfyrt kraftverk. I vedlegg 1 er den matematiske formuleringen og den numeriske løsningsmetoden beskrevet.

#### 4 UTSLIPP AV SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, HCl, Cl<sub>2</sub> OG HC I GRENLAND

Utslippene av SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, Cl<sub>2</sub>, HCl og HC er oppsummert i tabell 1. Utslippene av HC fra trafikk, maling og løsningsmidler er referert av Gram et al. (1980) på grunnlag av data for lagring, distribusjon og forbruk av bensin og diesel, veitrafikk og befolkningsfordeling. Hydrokarbonutslippene ble fordelt på syv forskjellige kategorier (ikke-reaktive, formaldehyd, acetaldehyd, n-butan, eten, propen og m-xylen). Alle utslipp ble fordelt av Gram et al. (1980) i rutenettet på fig. 1.

Tabell 2: Hydrokarbon-utslipp fra de petrokjemiske anleggene i Bamble.

Industri (kart koordinat)	Utslipp (kg/h) <sup>1</sup>			
	Statoil (8, 16)		Norsk Hydro, Rafnes (7, 17)	
	Høyt	Lavt <sup>3</sup>	Høyt	Lavt <sup>3</sup>
Eten	110	50	110	30
Propen <sub>2</sub>	40	20	50	10
Propan <sub>2</sub>	40	0	50	10
i-butan <sub>2</sub>	50	0	0	0
Sum HC	240	70	210	50
Utslipp pr døgn (10 <sup>3</sup> kg/d)	5.76	1.68	5.04	1.2

- Noter: 1) Basert på sporstoffundersøkelser for å kvantifisere diffuse lekkasjer av HC ved noen anledninger i 1979-1982. "Høyt" og "Lavt" refererer seg til hhv. de høyeste og de laveste registrerte utslippene (Sivertsen, 1983, Stige, SFT Telemark, personlig meddelelse, 1983).
- 2) Utslippsanslagene for propan og i-butan er svært usikre (Stige, personlig meddelelse, 1983).
- 3) I følge industrien er dette det normale utslippet for tidsrommet 1981-1984 (Haver, personlig meddelelse, 1984).



Tabell 1: Utslipp i Grenland (16x32 km<sup>2</sup>'s område, se fig. 1).

Kilde	Koordinat (jfr. fig.1)	Utslipp (10 <sup>3</sup> kg/d) <sup>1</sup>						HC	Kommentarer
		SO <sub>2</sub> (som SO <sub>2</sub> )	NO <sub>x</sub> (som N)	CO (som CO)	Cl <sub>2</sub> og HCl (s6m Cl)	CO	Cl <sub>2</sub> og HCl (s6m Cl)		
Skotfoss Bruk	( 5,30)	1.4	0.1						Papirindustri Papirindustri Sement produksjon Totalt utslipp. Se døtaljer i fig. 5
Union Bruk	(8,29)	1.7	0.2						
Morcem. Dalen	(12,13)	1.8	2.1						
Porsgrunn Fabr.	(8,20), (8,21), (9,20), (9,21)	1.6	1.7	48	1.7 <sup>2</sup>				
Norsk Hydro, Rafnes	(7,17)	.03	.8				3)	Petrokjemisk industri Petrokjemisk industri	
Statoil Petrokjem	(8,16)	.03	.1				3)		
Andre industrier		.7	.1						
Husoppvarming		.8					6.5	Se teksten	
Trafikk (land og sjø)		1.0	1.3	31					
Maling og løsningsmidler							2.5	Se teksten	
Sum		8.8	6.4		1.7				

Noter: 1) Utslippoversikten er basert på informasjon fra Gram et al., 1980, SFT, 1981, Semb, personlig meddelelser, 1983.

2) Delt likt på vektbasis mellom Cl<sub>2</sub> og HCl.

3) Se spesifikasjon i tabell 2.

## 5 FOTOKJEMISK BETYDNING AV Cl<sub>2</sub>

Cl<sub>2</sub> spaltes av ultrafiolett lys, med maksimal absorpsjon ved ca 330 nm (Pitts og Calvert, 1967, NASA, 1982):



k-verdien for Cl<sub>2</sub> er angitt for 60<sup>0</sup>N bredde, midt på sommeren og midt på dagen. Verdien utgjør ca 30% av fotodissosiasjonskoeffisienten for NO<sub>2</sub>. I fig. 6 er vist den døgnlige variasjonen av k<sub>1</sub> for ulike tider på året for 60<sup>0</sup>N bredde. Den karakteristiske tiden (dvs. den tiden det tar å redusere en gitt konsentrasjon til ca 37% av den opprinnelige) er ca 10 min for midtsommer, midt på dagen. Dette betyr at Cl<sub>2</sub> er en viktig kilde for atomært klor rett etter utslipp, og fotodissosiasjonen er effektiv det meste av året når sola er oppe (se fig. 6). Atomært klor er svært reaktivt, og en rekke reaksjoner settes igang ved at Cl og HC reagerer. Dette gjøres det nærmere rede for i vedlegg 2, hvor reaksjonsmåter for dannelsen av O<sub>3</sub>, PAN, HNO<sub>3</sub>, sulfat, aldehyder og andre stoffer også beskrives.

## 6 MODELLBEREGNING AV FOTOKJEMISK OKSIDANTDANNELSE I SJØBRISFRONTEN I LE AV HERØYA

En modellberegning ble utført med følgende betingelser: Den kjemiske utviklingen i en boks med blandingshøyde 250 m ble beregnet fra kl 22 til kl 10 om morgenen. Utslippet av SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> og HC fra nedre Telemark midlet innenfor området på 16x32 km<sup>2</sup> i fig. 1, ble brukt. Også industriutslippene ble tatt med, med unntak av Cl<sub>2</sub> og HCl utslippene fra Herøya. Det som betegnes som "høye" hydrokarbonutslipp i Bamble (tabell 2), ble brukt.

Kl 10 om formiddagen ble det lagt inn et rutenett med 4 ruter på tvers av sjøbrisretningen over Herøya, se fig. 1, med en blandingshøyde som fortsatt var 250 m, og med en samlet bredde 500 m kl 10 som ble utvidet gradvis til 1500 m ved slutten av stagnasjonsperioden kl 11. Utslipp fra Herøya i de ulike

ruter ble beregnet i samsvar med detaljert informasjon om lokalisering og styrke, se fig. 5. Hydrokarboner ble blandet inn med en intensitet som var i samsvar med middelveidien for de fire  $1 \times 1 \text{ km}^2$  gridrutene hvor Herøya er lokalisert, se fig. 1. Kl 11 satte sjøbrisen inn med en hastighet på 1.5 m/s. Utslipp svarende til middelet for området som er skråskravert i fig. 1, ble blandet i luftmassene. Nærmere spesifikasjon av modellparametrene er gitt i vedlegg 3.

Beregnet konsentrasjonsutvikling med tiden for  $\text{O}_3$ , OH, PAN, NO,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_2$  og  $\text{SO}_4^{--}$  er vist i fig. 7-11. Utviklingen av  $\text{HO}_2$ , aldehyder, Cl,  $\text{Cl}_2$ , ClNO,  $\text{ClNO}_2$  og  $\text{ClONO}_2$  er behandlet i vedlegg 3. Resultatene er gitt som tidsutviklingen for den midlere røykmassekonsentrasjon og for omgivende luft, eller som konsentrasjonsfordelingen på tvers av vindretningen gjennom røykmassene til ulike tider, eller som begge deler.

Det er et stort overskudd av nitrogenoksider i forhold til hydrokarboner i utslippene fra Herøya. Dette fører til at de beregnede konsentrasjoner av ozon er lave, vel 25 ppbv i le av Herøya, ca 30% over det som ble beregnet for den omgivende luft. I fig. 7 går det fram at beregnet maksimumskonsentrasjon av ozon er ca. 50 ppbv i rute nr. 2 over Herøya. Den foto-kjemiske aktiviteten i røykmassene fra Herøya synes å være beskjeden hvis de beregnede ozonkonsentrasjoner brukes som vurderingsgrunnlag.

OH-konsentrasjonene som beregnes viser et helt annet bilde (fig. 8). Fotodissosiasjon av  $\text{Cl}_2$  førte til at svært reaktive klor atomer ble dannet, noe som førte til en stor produksjon av OH,  $\text{HO}_2$  og aldehyder. Det går fram av fig. 8 at midlere OH-konsentrasjon over Herøya gikk opp i mer enn  $2 \times 10^7$  molekyler/ $\text{cm}^3$ , med en rute over  $4 \times 10^7$  molekyler/ $\text{cm}^3$ . I lufta omkring var OH-konsentrasjonen rundt  $2.5 \times 10^6$  molekyler/ $\text{cm}^3$ , en mer vanlig verdi i forhold til det som forventes i noe forurenset luft (Perner et al., 1983). Beregningene ga  $0.5 - 1 \times 10^6$  molekyler/ $\text{cm}^3$  som OH-konsentrasjon når  $\text{Cl}_2$  utslippene ble utelatt.

I fig. 9 er vist konsentrasjonsutviklingen av PAN. Nær 4 ppbv som middel ble beregnet ved stagnasjonsperiodens slutt, med over 7 ppbv som maksimum i ruta hvor  $\text{Cl}_2$  utslippene fant sted. I lufta omkring ble PAN-konsentrasjonene beregnet til 0.2-0.5 ppbv, eller en faktor 20 under maksimumskonsentrasjonen. For ozon var konsentrasjonene i røykmassene fra Herøya bare en faktor 2-3 høyere enn det som ble beregnet for lufta omkring, og verdiene var sammenlignbare med det som er troposfæriske bakgrunnskonsentrasjoner. Dette understreker betydningen av PAN som indikator på fotokjemisk aktivitet framfor ozon.

En vurdering av den relative betydning av hydroksyl i forhold til atomært klor i nedbrytningen av hydrokarboner, er gitt i vedlegg 3.

Beregnet tidsutvikling av konsentrasjonene av  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  og  $\text{HNO}_3$  er vist i fig. 10. Opptil 125 ppbv  $\text{NO}_2$  ble beregnet som midlere konsentrasjon i Herøya lufta kl 11, mens konsentrasjonene i lufta omkring var mye lavere. Konsentrasjonsfordelingen av  $\text{NO}$  og  $\text{NO}_2$  på tvers av røykmassene reflekterer fordelingen av  $\text{NO}_x$  kildene på Herøya (se fig. 5) og  $\text{O}_3$  konsentrasjonsfordelingen (fig. 7). Etterhvert ble gradienter på tvers av vindretningen glattet ut ved turbulent diffusjon.

Modellberegningene har vist at den fotokjemiske aktiviteten i luftmassene fra Herøya i sjøbrisfronten synes å være uvanlig og betydelig: Maksimumskonsentrasjonen av  $\text{NO}_x$  og OH synes å inntreffe samtidig. Vanligvis er  $\text{NO}_x$ -konsentrasjonen sterkt redusert når konsentrasjonene av  $\text{O}_3$ , PAN og OH når sitt maksimum. Den sterke økningen i hydroksylkonsentrasjonene fører til økte  $\text{HNO}_3$  og sulfatkonsentrasjoner i røykmassene fra Herøya, se fig. 10 og 11. Maksimal  $\text{HNO}_3$  konsentrasjon ble regnet ut til å være 36 ppbv ( $21 \mu\text{g N/m}^3$ ), med 25 ppbv som middel på tvers av sjøbrisretningen. I omgivende luft var  $\text{HNO}_3$ -konsentrasjonen ca 5 ppbv i følge modellberegningene. Sulfatkonsentrasjonene nådde ca 1.6 ppbv ( $2.1 \mu\text{g S/m}^3$ ) som maksimum.

### 6.1 Modellberegningenes følsomhet for parameterendringer

#### a) Antall gridruter på tvers av sjøbrisens retning fra Herøya:

En detaljert diskusjon er gjort i vedlegg 3. Det konkluderes der med at resultatene blir nokså forskjellige om 1,2 eller 4 gridruter velges over Herøya, mens et høyere antall ruter enn 4 i mindre grad endrer resultatene av modellberegningene. Valget av 4 gridruter er derfor et rimelig kompromiss som gir god overensstemmelse med resultatene fra modellberegninger hvor et større antall gridruter er brukt, samtidig som regnetiden er overkommelig.

b) Utslippene på Herøya: Hvis  $\text{Cl}_2$ -utslippene fra Herøya ble satt lik null i modellen, endret konsentrasjonsforløpet av sekundære stoffer (PAN,  $\text{O}_3$ , OH,  $\text{HNO}_3$  og sulfat) seg betydelig. Konsentrasjonen av PAN sank en faktor 30, jfr. fig. 12-16 der den relative endringen i konsentrasjonene av  $\text{O}_3$ , OH, PAN,  $\text{NO}_2$  og  $\text{HNO}_3$  er gitt for kl 10.30, kl 11.00 og kl 11.30.

En 50% økning av  $\text{Cl}_2$ -utslippene førte til at PAN konsentrasjonene ble beregnet å øke med ca 50%, til 6 ppbv som middel i røyken fra Herøya kl 11.00. Tilsvarende ble PAN verdiene omtrent halvert ved 50% nedgang i  $\text{Cl}_2$ -utslippene. Endringer i  $\text{Cl}_2$ -utslippene var mindre viktig for  $\text{O}_3$ , OH,  $\text{HNO}_3$  og  $\text{NO}_2$ .

Økning av  $\text{NO}_x$ -utslippene på Herøya med 50% førte til at lavere PAN, OH,  $\text{O}_3$  og  $\text{HNO}_3$  verdier ble beregnet. Nedgangen i  $\text{HNO}_3$  viser at reduksjonen i OH var større enn konsentrasjonsøkningen i  $\text{NO}_2$ .

Reduksjon av  $\text{NO}_x$ -utslippene på Herøya med 50% førte til høyere konsentrasjoner av PAN,  $\text{O}_3$  og OH, mens  $\text{HNO}_3$ -konsentrasjonen var omtrent uforandret. Det skyldes at økningen av OH-konsentrasjonen omtrent oppveide nedgangen i  $\text{NO}_2$ -konsentrasjonene. Ytterligere reduksjon av  $\text{NO}_x$ -utslippene på Herøya til 1% av nivået angitt i tabell 1, gav svært høye konsentrasjoner av PAN,  $\text{O}_3$  og OH, med en middelkonsentrasjon på 8.5 ppbv (ca 14 ppbv som maksimum i rutenettet) av PAN kl 11 og  $2.3 \times 10^7$  molekyler/cm<sup>3</sup> av OH kl 10.30 i røykmassene fra Herøya.

Beregningene viser at reduksjon av  $\text{NO}_x$ -utslippene fra Herøya ikke vil ha kontrollerende virkning på dannelsen av fotokjemiske oksidanter ( $\text{O}_3$ , PAN, OH) i sjøbrisfronten. Mengden av salpetersyre som dannes i gassform vil heller ikke bli redusert selv om utslippet av  $\text{NO}_x$  blir redusert.

Det hadde liten virkning på dannelsen av PAN, OH,  $\text{O}_3$  eller  $\text{HNO}_3$  om andelen av  $\text{NO}_2$  i  $\text{NO}_x$ -utslippene på Herøya var null. Beregningene viste også at vinylklorid-utslippene på Herøya spiller liten rolle i oksidantsammenheng. Samtidig endring av f. eks.  $\text{Cl}_2$  og  $\text{NO}_x$ -utslippene for Herøya, hadde nokså nær den samme virkning som å endre de samme utslippene hver for seg. Dette er ytterligere diskutert i vedlegg 3.

c) Utslippene av hydrokarboner i Bamble. Bamble-utslippene virket inn på beregningene av oksidantdannelsen i røykmassene i sjøbrisfronten fra Herøya gjennom utregningen av startkonsentrasjonene. De "høye" HC-utslippene i Bamble diskutert i tabell 2, ble brukt sammen med de øvrige utslipp av  $\text{NO}_x$ , HC og  $\text{SO}_2$  i Grenland til å beregne middelutslipp som ble brukt i en 12 timers beregning av kjemiutviklingen forut for stagnasjonsperioden over Herøya. Dette er en tenkt situasjon, og det forholder seg neppe slik at Bamble-utslippene påvirker Herøya lufta i så stor grad som dette, selv ikke i sjøbrisfronten. Det er rimelig å tro at land-sjøbris sirkulasjonen fører til at Bamble-utslippene som bringes ut med landbrisen, er spredt over en lengre kystlinje enn det som er antatt her når sjøbrisen setter inn.

En tilsvarende beregning ble gjort med det som er angitt som "lave" Bamble-utslipp i tabell 2 og som industrien mener var det normale utslippet i perioden 1981-1984, tilsammen 120 kg/h av eten, propen og propan, og også med det dobbelte av det "høye" utslippet. Resultatene er vist i fig. 12-16. PAN-konsentrasjonen i le av Herøya økte med 30% når utslippet økte fra 450 til 900 kg/h, den gikk ned med 30% når utslippet ble redusert fra 450 kg/h til 120 kg/h, og ytterligere 5-10% ned hvis Bamble-utslippene ble fjernet. Virkningen på  $\text{O}_3$  var mindre og på OH knapt merkbar.

Beregningene viser altså at det som anses som normale HC-utslipp i Bamble (120 kg/h) kan føre til at PAN-konsentra-

sjonene i le av Herøya i verste fall er ca 5-10% høyere enn det de ville ha vært uten hydrokarbonutslipp fra petrokjemi-anleggene. Virkningen på  $O_3$  er enda mindre. OH-konsentrasjonen i le av Herøya er omtrent upåvirket av selv store endringer i HC-utslippene i Bamble. Dette viser også at Bamble-utslippene i bare ubetydelig grad påvirker dannelsen av sulfat- og nitrat-forbindelser i le av Herøya i land-sjøbris situasjoner. Den samme konklusjonen kan trekkes for andre værforhold også, men det er ikke undersøkt spesielt her.

d) Trafikk-utslipp: Endringer av trafikk-utslippene med  $\pm$  50% førte til ca  $\pm$  30% endring i konsentrasjonen av PAN og  $\pm$  15-20% endring for  $O_3$ , OH,  $NO_2$  og  $HNO_3$  (se fig. 12-16).

e) Valg av blandingshøyde: Fordobling eller halvering av blandingshøyden hadde en nær proporsjonal virkning på de primære forurensningskomponenter ( $SO_2$ , NO, HC), mens virkningen på OH,  $O_3$  og  $HNO_3$  var mye mindre, se fig. 12-16. Virkningen på PAN var ca  $\pm$  30%. Variasjoner i valg av startbredde på røykmassene over Herøya (500 m), eller fortynningsfaktor hadde liten virkning på resultatet.

f) Årstid: Det ble gjort beregninger både for midtvinter og vårjevndøgn. Resultatene for vinter var sammenlignbare med sommerresultatene uten  $Cl_2$ -utslipp på Herøya. For vårjevndøgn var konsentrasjonene av PAN, OH,  $NO_2$  og  $HNO_3$  i le av Herøya nesten like høye som midtsommers.

Spaltingen av  $Cl_2$  er rask nok til at dannelsen av sekundære forurensningsgasser i le av Herøya kan være omtrent like effektiv vår og høst som om sommeren.

g) Startbetingelsene ble bestemt ved å beregne den kjemiske utviklingen i et volum med 250 m høyde fra kl 22 til kl 10, med utslipp lik midlet av alle HC- og  $NO_x$ -utslippene innenfor  $16 \times 32$  km<sup>2</sup> området vist i fig. 1. PAN- og  $O_3$ -konsentrasjonen gikk noe ned i le av Herøya hvis beregningstiden ble utvidet til 24 h (fra kl 10 til kl 10 neste dag) eller redusert til 6 h (fra kl 04 til kl 10), se fig. 12-16.

h) Forurensningsdannelse i le av Herøya i sjøbrisen senere på dagen: Dette ble undersøkt ved å redusere passeringstiden for luftmassene over Herøya til 0.5 h. Middelkonsentrasjonen for  $O_3$ , PAN, OH og andre sekundære forurensningskomponenter er gitt i forhold til resultatene fra standard-modellen i tabell 3. OH-konsentrasjonen er mye høyere i tilfellet med kort passeringstid, mens konsentrasjonene ellers er beregnet til å være mellom 50 og 100% av standardtilfellet. Det er to unntak: PAN-konsentrasjonen er bare 48% i det luftmassene har passert Herøya. Det viser den nære sammenhengen mellom PAN-dannelsen og  $Cl_2$ -utslippene. Nedgangen i  $HNO_3$  er forårsaket av redusert akkumulering av  $NO_2$ -utslipp pga. kortere passeringstid, og redusert overføring til  $HNO_3$  fordi eksponeringen for høye OH-konsentrasjoner er kortere.

Tabell 3: Midlere konsentrasjoner i sjøbrisen i det luftmassene har passert Herøya (kl 11 i standardtilfellet i sjøbrisfronten, kl 10.30 i det andre tilfellet), og 1/2 h i le av Herøya.

Komponent	Herøya er passert		1/2 h i le av Herøya	
	Standardtilfelle (ppbv) (kl 11)	1/2 h passeringstid (som brøkdeler av standardtilfellet)	Standardtilfelle (ppbv) (kl 11.30)	1/2 h passeringstid (som brøkdeler av standardtilfellet)
$O_3$	25.3	.74	25.3	.90
PAN	3.8	.45	3.1	.58
$NO_2$	132	.57	110	.61
$HNO_3$	25.4	.48	25.2	.58
$SO_2$	48.0	.58	35.6	.61
$SO_2^=$	1.0	.53	1.0	.62
$OH^4$	$5.82 \times 10^6$ *	1.59	$2.48 \times 10^6$	1.15
HCHO+				
$CH_3CHO$	34.8	.83	32.1	.86

\* i molekyl/cm<sup>3</sup>



## 6.2 Hvordan stemmer beregningene med målte verdier?

En sammenligning mellom beregnete og målte konsentrasjoner på Klyve 7/8-1982 er satt opp i tabell 4. I den første kolonnen er vist resultater med 1.7 t(N)/d som NO<sub>x</sub>-utslipp på Herøya (jfr. tabell 1).

Tabell 4: Midlere konsentrasjoner i sjøbrisfronten 1/2 h etter at Herøya er passert. Målinger på Klyve 7/8-1982 er også vist. Resultater er vist med 1.7 t(N)/d som utslipp av NO<sub>x</sub> på Herøya, 0.85 t(N)/d, 0.5 t(N)/d og 0.017 t(N)/d. Tallene i parentes angir maksimalkonsentrasjonen i røykfanen (konsentrasjoner i ppbv).

NO <sub>x</sub> utslipp på Herøya (t(N)/d)	1.7	0.85	0.53	0.017	Målinger Klyve 7/8-1982
Komponent					
O <sub>3</sub>	25.3(33.5)	40.7(60.9)	52 (76.2)	74.6(120)	70-90
PAN	3.1( 4.9)	4.6( 7.3)	5.8( 8.9)	8.0(11.4)	10-14
NO	65 (114)	22.9(33.0)	12.8**)	5.1**)	≈10 (mest NO <sub>2</sub> )
NO <sub>2</sub>	110 (167)	66.4(98.2)	47.3(65.5)	24.0**)	
HNO <sub>3</sub>	25.3(33.4)	24.6(32.9)	23.2(30.9)	16.4(19.9)	
SO <sub>2</sub>	35.7(56.4)	x)	x)	x)	
SO <sub>2</sub> <sup>*</sup>	1.0(1.4)	x)	x)	x)	
OH	2.5(3.1)*)	3.6(4.1)*)	4.8(5.8)*)	8.7(11.1)*)	
HCHO+CH <sub>3</sub> CHO	32.1(38.6)	x)	x)	x)	
NMHC (ppbc)	82xx)				

\*) 10<sup>6</sup> molekyler/cm<sup>3</sup>

\*\*\*) I lufta omkring var NO 20.5 ppbv, NO<sub>2</sub> 25.7 ppbv

x) omtrent som i kolonne 1

xx) 117 ppbc i lufta omkring

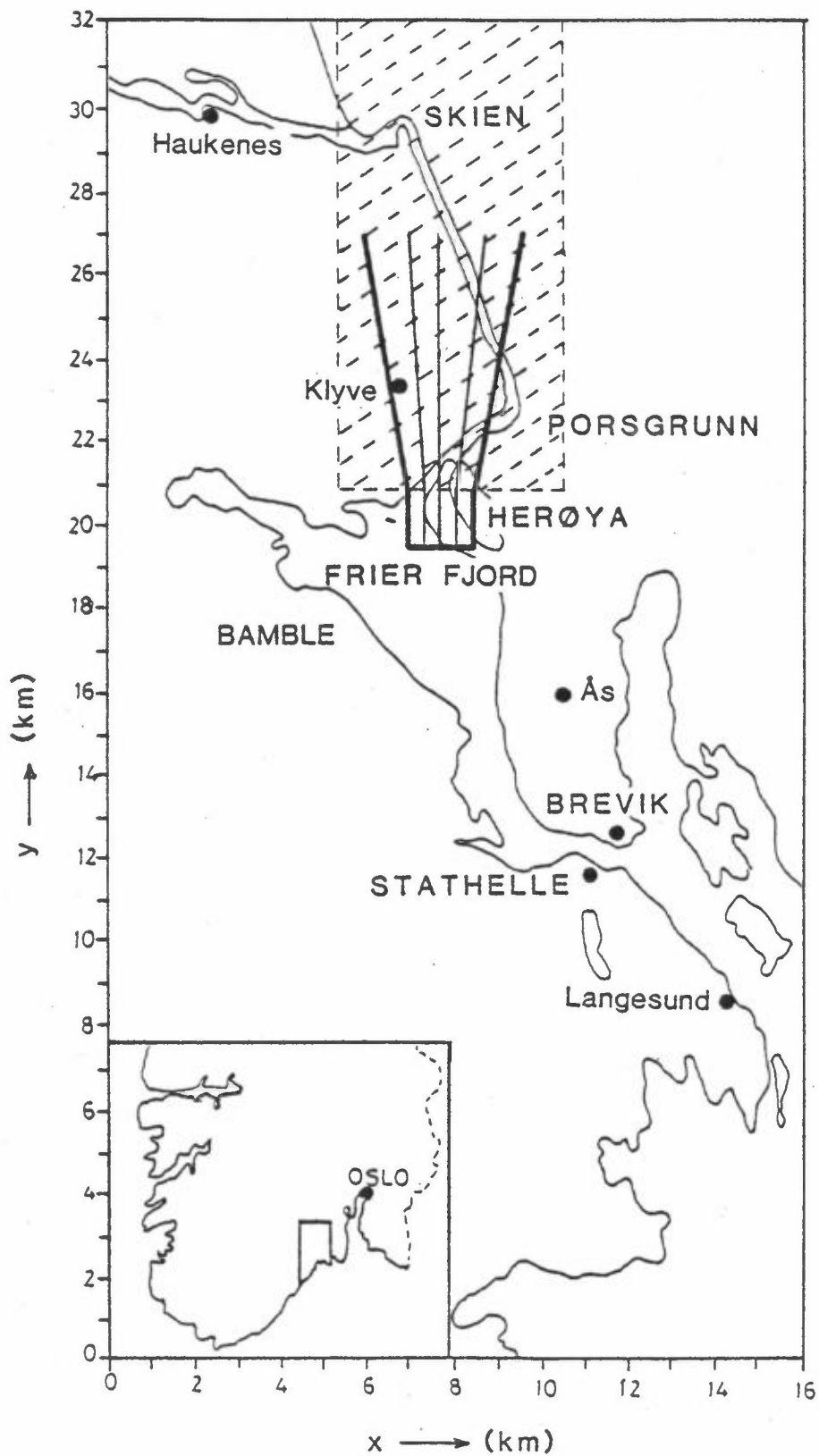
Beregnete og målte NO<sub>x</sub>-konsentrasjoner på Klyve avviker sterkt. Det ble målt ca 10 ppbv på Klyve i sjøbrisfronten, mens 1/2 h i le av Herøya ble NO<sub>x</sub>-konsentrasjonen beregnet til 175 ppbv. På dette tidspunkt hadde røykmassene i modellen en bredde på 2.4 km, og blandingshøyden var 0.25 km. Hvis NO<sub>x</sub>-utslippene i modellen var i noenlunde overensstemmelse med de aktuelle utslippene 7/8-1982, måtte dimensjonene på røykmassene økes til f.eks. 0.5 km blandingshøyde og ca 20 km bredde for at målt og utregnet NO<sub>x</sub>-konsentrasjon skal være sammenlignbar. Det synes urimelig at NO<sub>x</sub>-utslippene

skal spres over 20 km bredde i løpet av en transportavstand på 3 km. Utslippene av  $\text{NO}_x$  7/8 1982 kan derfor ha vært vesentlig lavere enn det som er brukt i modellen. Opplysninger fra Haver (Norsk Hydro, personlig meddelelse, 1983) viser at  $\text{NO}_x$ -utslippene fra Herøya var 0.5 t(N)/d snarere enn 1.7 t(N)/d store deler av sommeren 1982. Resultatene av beregninger med 0.85 (50% reduksjon), 0.017 (99% reduksjon) og 0.5 t(N)/d er også vist i tabell 4. Det er god overensstemmelse mellom målte og beregnede  $\text{O}_3$  og PAN-konsentrasjoner.  $\text{O}_3$ /PAN-forholdet er utregnet til 8-10 på Klyve, målingene viser 6-8. Det er grunn til å tro at hovedtrekkene i kjemien er riktig beskrevet.  $\text{NO}_x$ -konsentrasjonene er overestimert, selv når  $\text{NO}_x$ -utslippet på Herøya er redusert til 0.5 t(N)/d.  $\text{NO}_x$ -konsentrasjonene i lufta omkring røykfanen fra Herøya er beregnet til ca 45 ppbv kl 11.30, og det er en faktor 4 høyere enn det som ble målt på Klyve. Beskrivelsen av sammenhengen mellom  $\text{NO}_x$ -utslippene i Grenlandsområdet og målte  $\text{NO}_x$ -konsentrasjoner på Klyve er derfor ikke god nok.

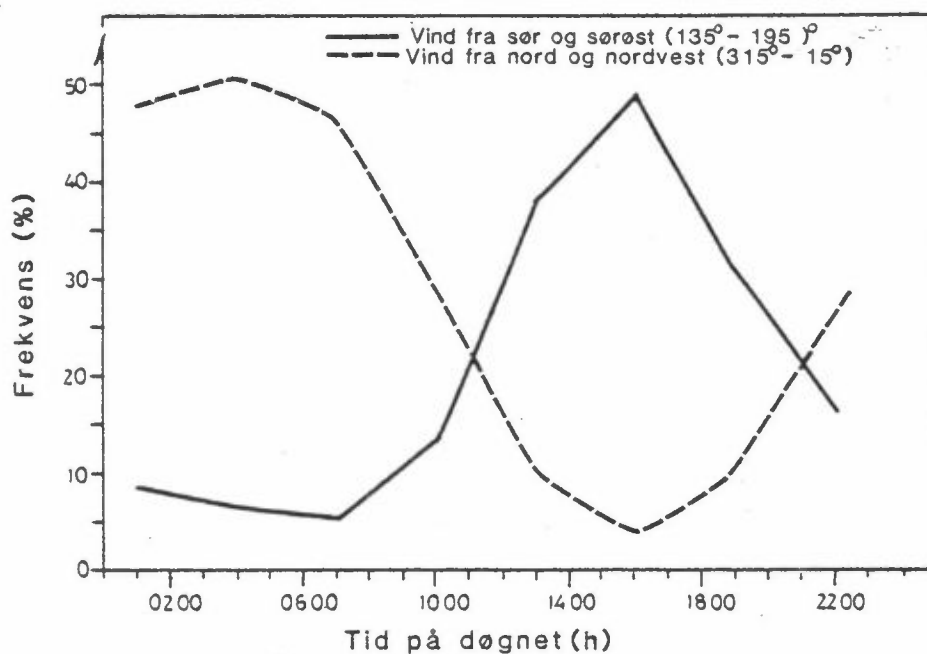
## 7 REFERANSER

- |  |  |
|--|--|
| Gram, F.<br>Grønskei, K.E.,<br>Horntvedt, K.,<br>Hov, Ø.<br>Isaksen, I.S.A.<br>Schjoldager, J. | Fotokjemiske oksidanter i Grenland.<br>Modellberegninger.<br>Lillestrøm 1980. (NILU OR 1/80.)  |
| Hanssen, J.E.<br>Sivertsen, B.   | Bamble undersøkelsen. Målinger av<br>luftforurensning i nedre Telemark.<br>Lillestrøm 1977. (NILU OR 2/77.)  |
| Hov, Ø.,<br>Isaksen, I.S.A.  | Generation of secondary pollutants in a<br>power plant plume: A model study.<br><u>Atmos. Environ.</u> , <u>15</u> , 2367-2376.  |
| NASA   | Chemical kinetics and photochemical<br>data for use in stratospheric modeling.<br>Evaluation number 5. JPL Publication<br>82-57. Pasadena, California, Jet<br>Propulsion laboratory, 1982. |

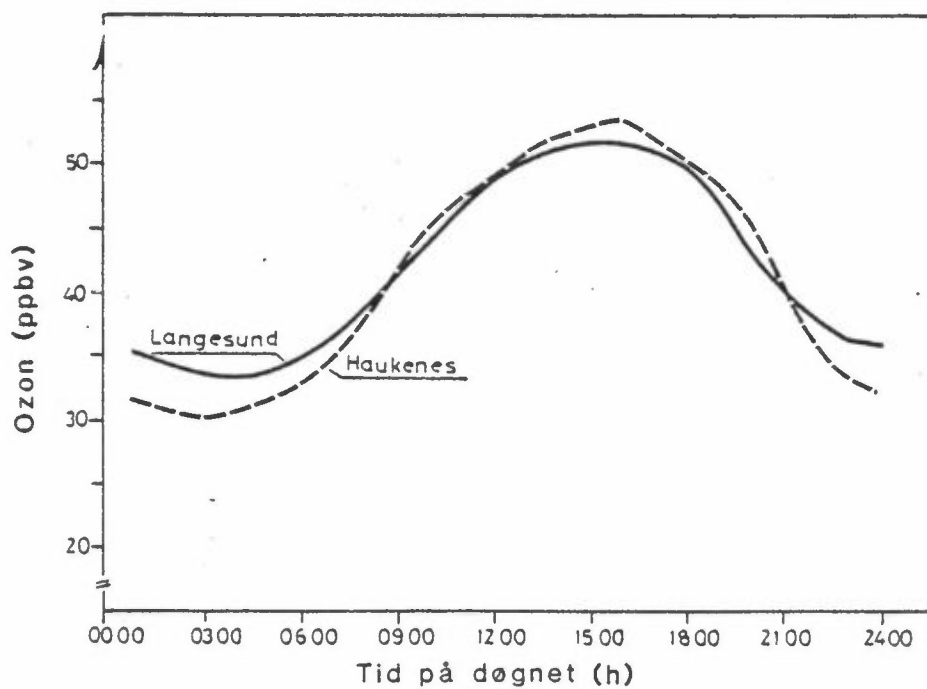
- Perner, D.,  
Hübler, G.,  
Ehhalt, D.H.,  
Platt, U.      The influence of NO<sub>x</sub> upon OH radical concentrations from atmospheric observation. Foredrag ved CACGP - symposiet om "Tropospheric chemistry with emphasis on sulphur and nitrogen cycles and the chemistry of clouds and precipitation. Christ Church College, Oxford, England, 28/8-3/9-1983.
- Pitts, J.N. Jr.,  
Calvert, J.G.      Photochemistry.  
New York, Wiley & Sons, Inc., 1967.
- Schjoldager, J.,  
Thorstad, O.      Målinger av ozon i nedre Telemark sommeren 1977.  
Lillestrøm 1978. (NILU OR 23/78.)
- Schjoldager, J.,  
Thorstad, O.      Målinger av ozon i nedre Telemark, Oslo og Oslofjorden sommeren 1978.  
Lillestrøm 1979. (NILU OR 10/79.)
- Schjoldager, J.,  
Stige, L.      Målinger av ozon i nedre Telemark, Oslo og Oslofjorden sommeren 1979.  
Lillestrøm 1980. (NILU OR 5/80.)
- Schjoldager, J.,  
Dreiem, R.,  
Gundersen, G.,  
Stige, L.,  
Tveita, B.      Målinger av ozon i nedre Telemark, Oslo og Oslofjorden sommeren 1980.  
Lillestrøm 1981. (NILU OR 42/81.)
- Schjoldager, J.,  
Wathne, B.M.,  
Brenna, D.,  
Hov, Ø.,  
Johannessen, T.,  
Stige, L.,  
Tveita, B.      Målinger av PAN i Oslo og nedre Telemark 1980-82.  
Lillestrøm 1983. (NILU OR 27/83.)
- Statens forurensningstilsyn,  
Kontrollseksjonen      Årsrapport 1980 for industriforurensning i nedre Telemark.  
Porsgrunn 1981. (SFT TA-582.)
- Sivertsen, B.      Land-sea breeze studies in Telemark 1974/75.  
Kjeller 1975. (NILU TN 13/75.)
- Sivertsen, B.      Estimation of diffuse hydrocarbon leakages from petrochemical factories.  
J. Air Poll. Contr. Ass., 33, 323-327 (1983).



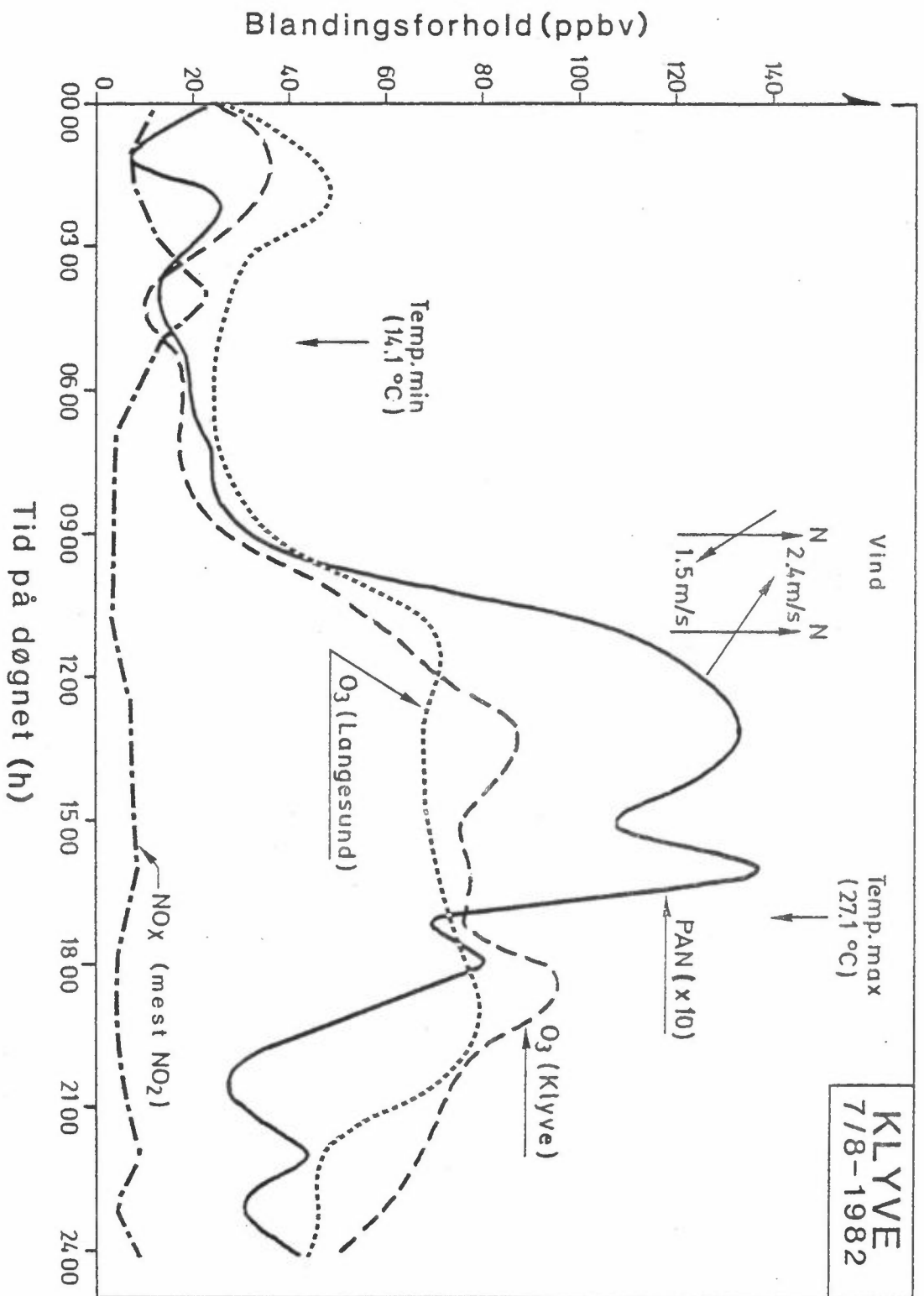
**Figur 1** Kart over nedre Telemark. Røykmassene som transporteres med sjøbrisen i le av Herøya, er tegnet inn. Det stiplede arealet angir området som bidrar med utslipp av HC, NO<sub>x</sub> og SO<sub>2</sub> i Herøya-røyken.



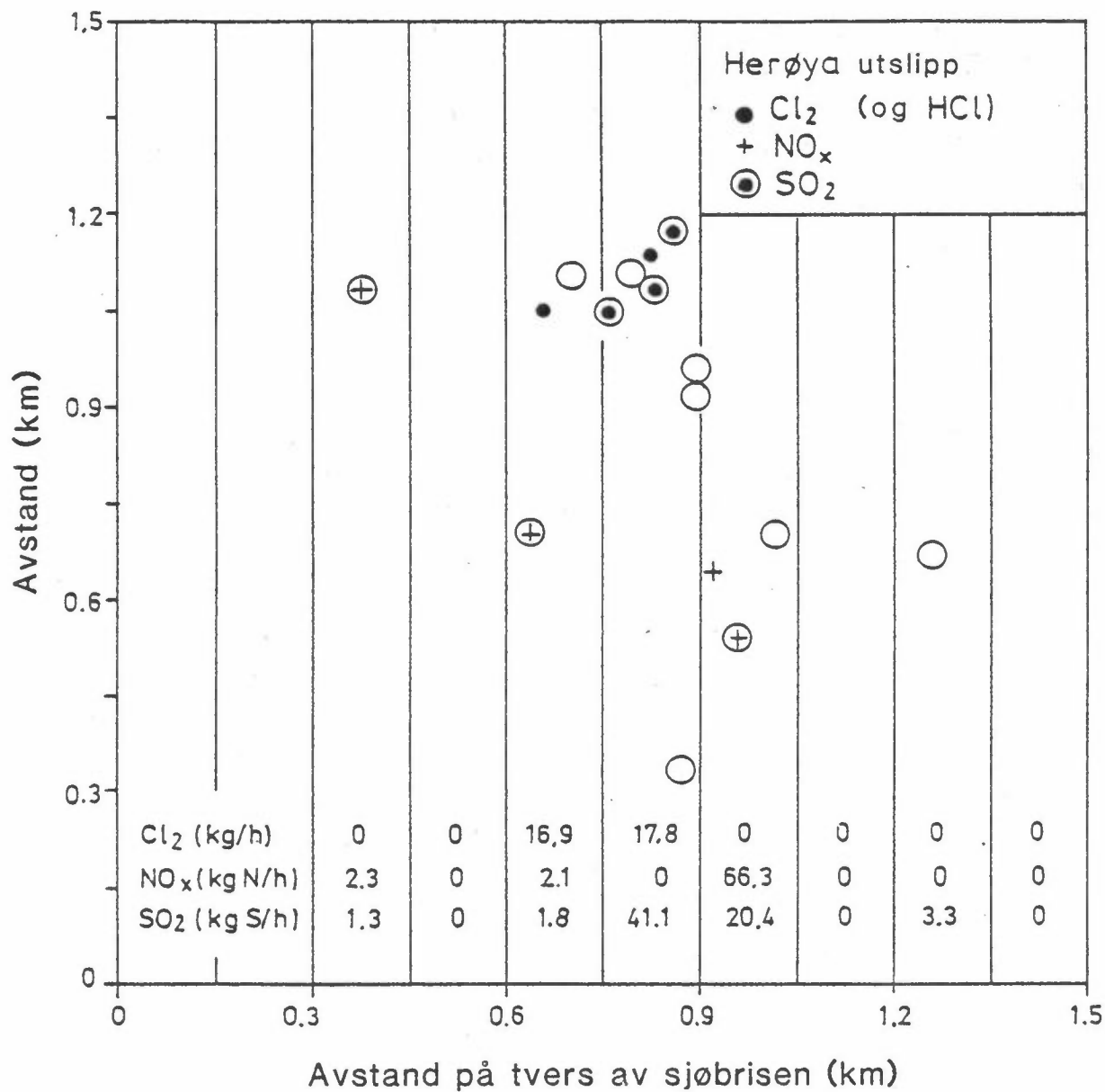
Figur 2 Frekvensfordeling av vindobservasjoner på Ås fra sørlig og sørøstlig kant ( $135^{\circ}$  -  $195^{\circ}$ ) og fra nordlig og nordvestlig kant ( $315^{\circ}$  -  $15^{\circ}$ ) som en funksjon av tiden på døgnet, og midlet over tidsrommet 1/6-31/8 1977 (Schjoldager og Thorstad, 1978).



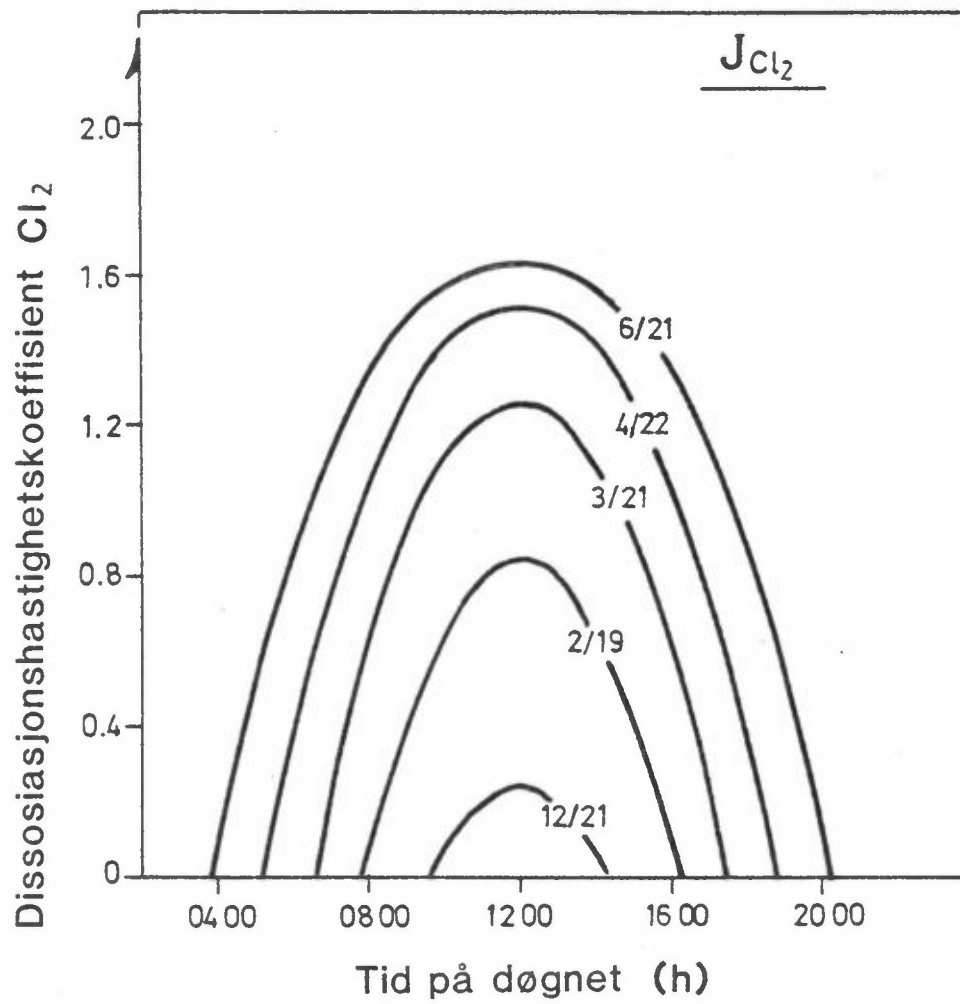
Figur 3 Midlere timesverdier av ozon som en funksjon av tid på døgnet på Langesund og Haukenes april-september 1979 (Schjoldager og Stige, 1980). Bare målinger tatt i perioder hvor begge stasjonene var i drift, er vist.



Figur 4 Timesverdier av  $O_3$ , PAN og  $NO_x$  som en funksjon av tid på døgnet på Klyve 7/8 1982, sammen med ozonkonsentrasjonene målt på Langesund samme dag. Vind- og temperaturobservasjonene er gjort på Ås (SFT, Telemark).

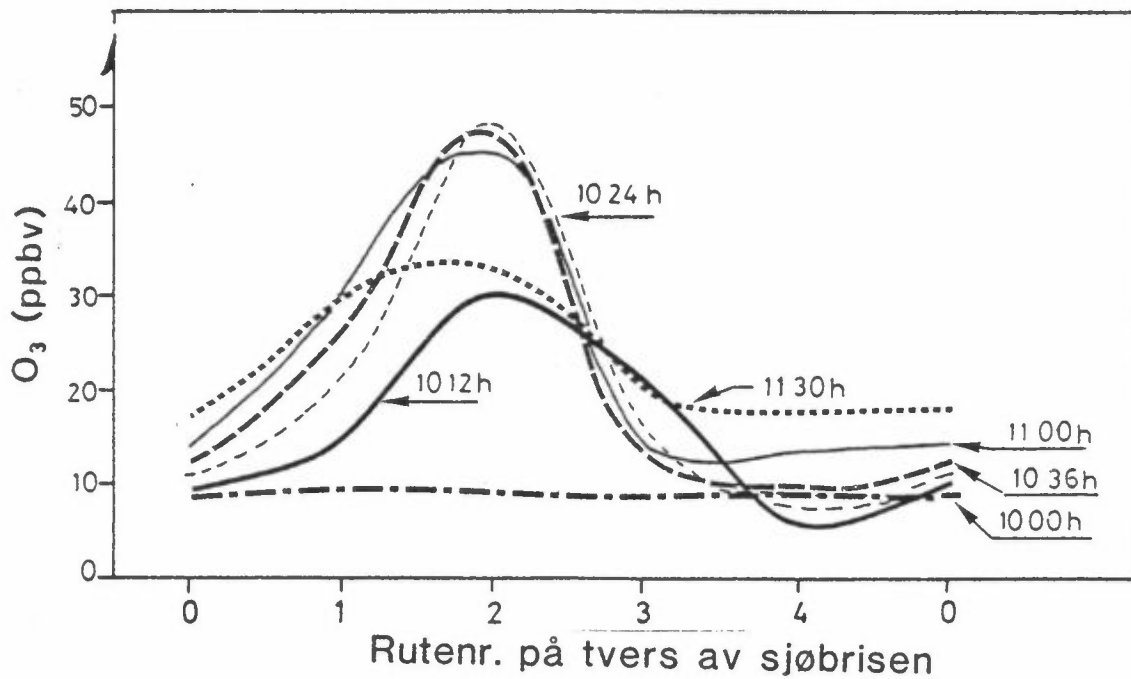
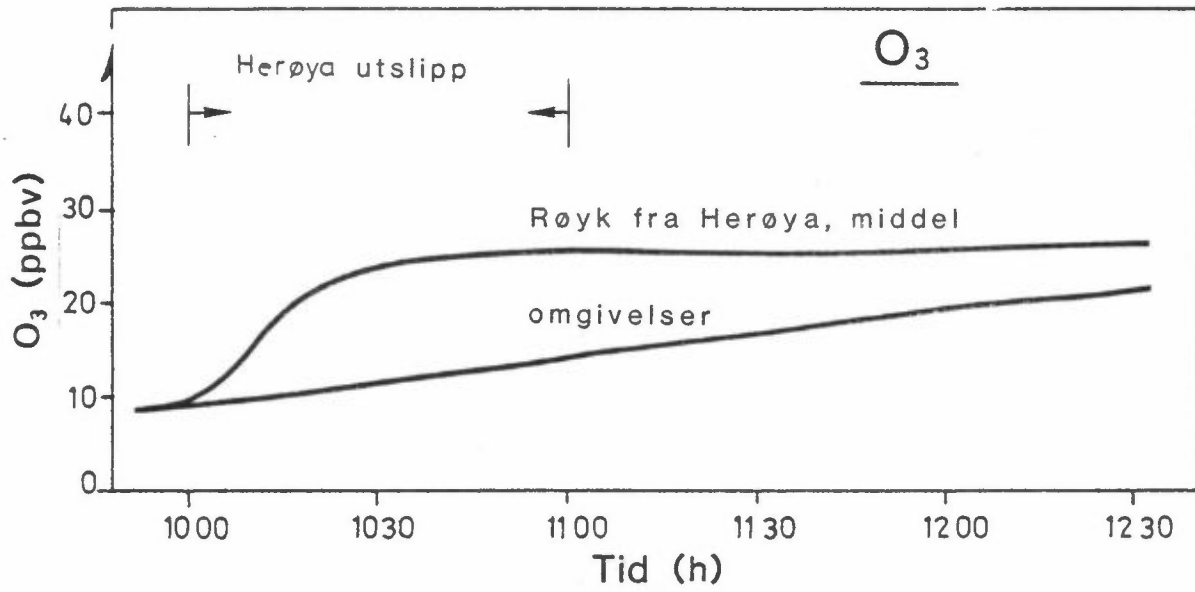


**Figur 5** Kart med lokalisering av NO<sub>x</sub>, Cl<sub>2</sub> og SO<sub>2</sub> kildene på Herøya. Timesutslipp addert opp for 10 nord-syd gående korridorer av 150 m bredde, er også angitt.

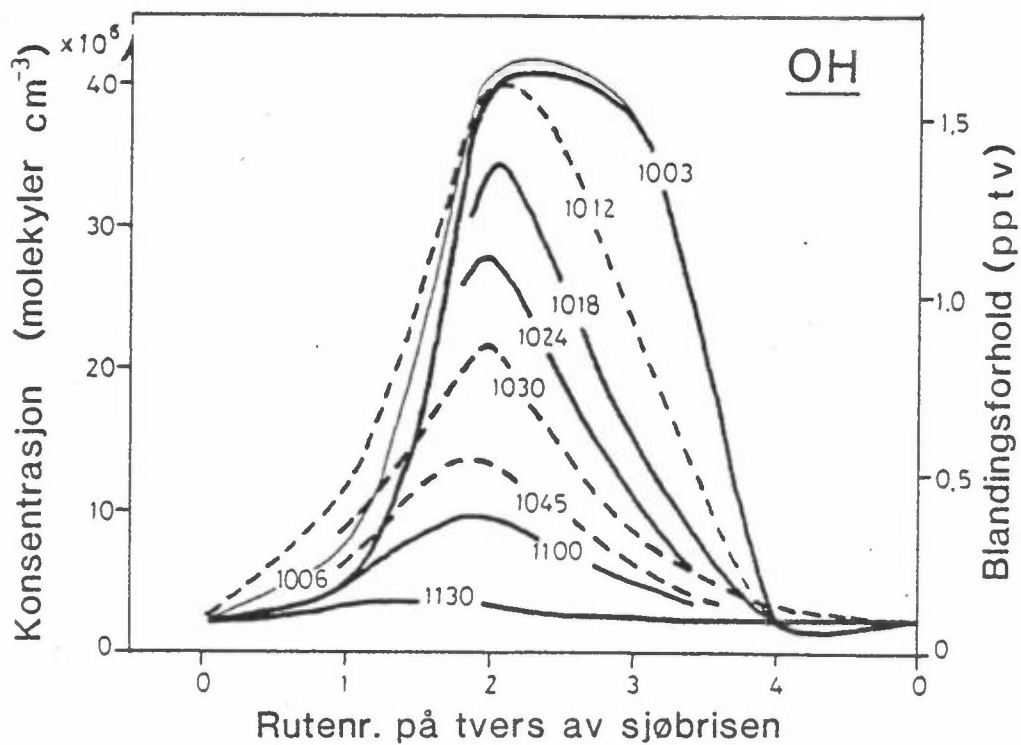
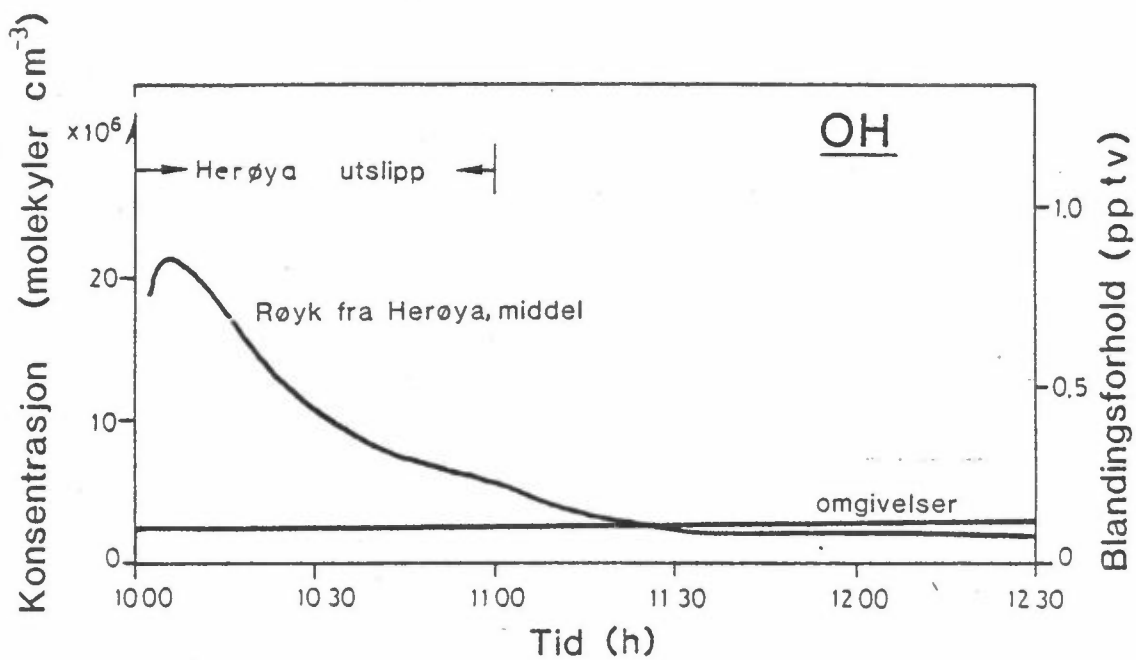


Figur 6 Dissosiasjonshastighetskoeffisienten for  $Cl_2$  som en funksjon av tid på døgnet for 5 tidspunkter på året.

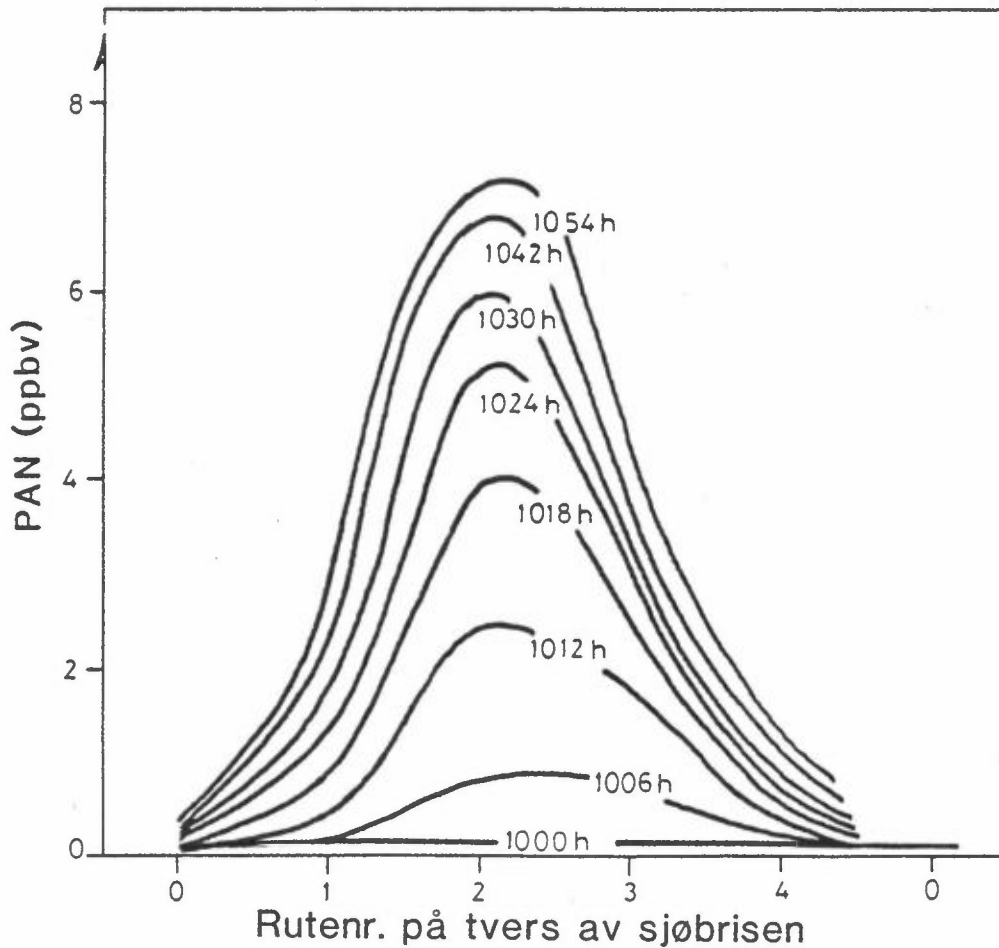
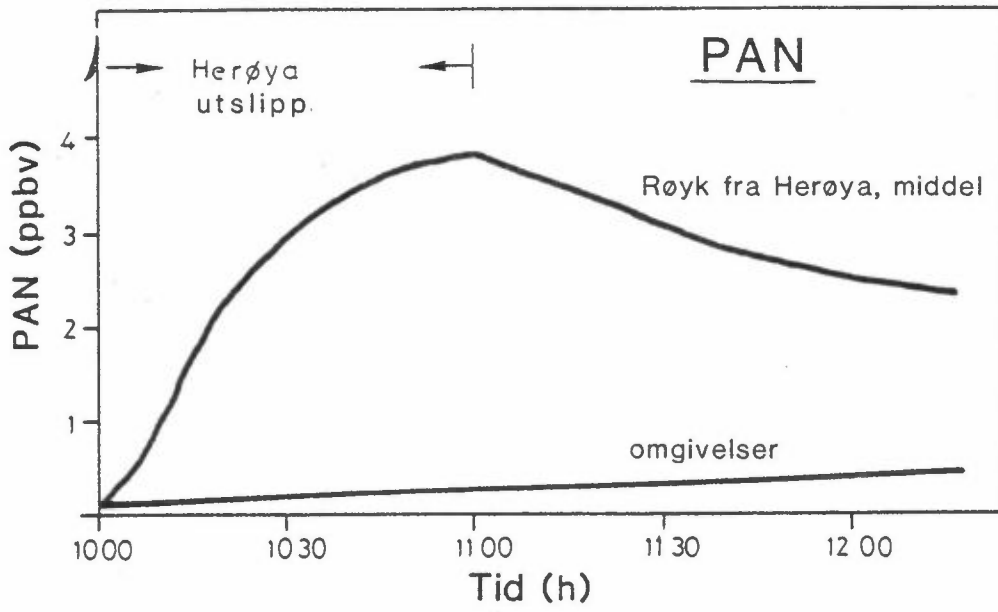




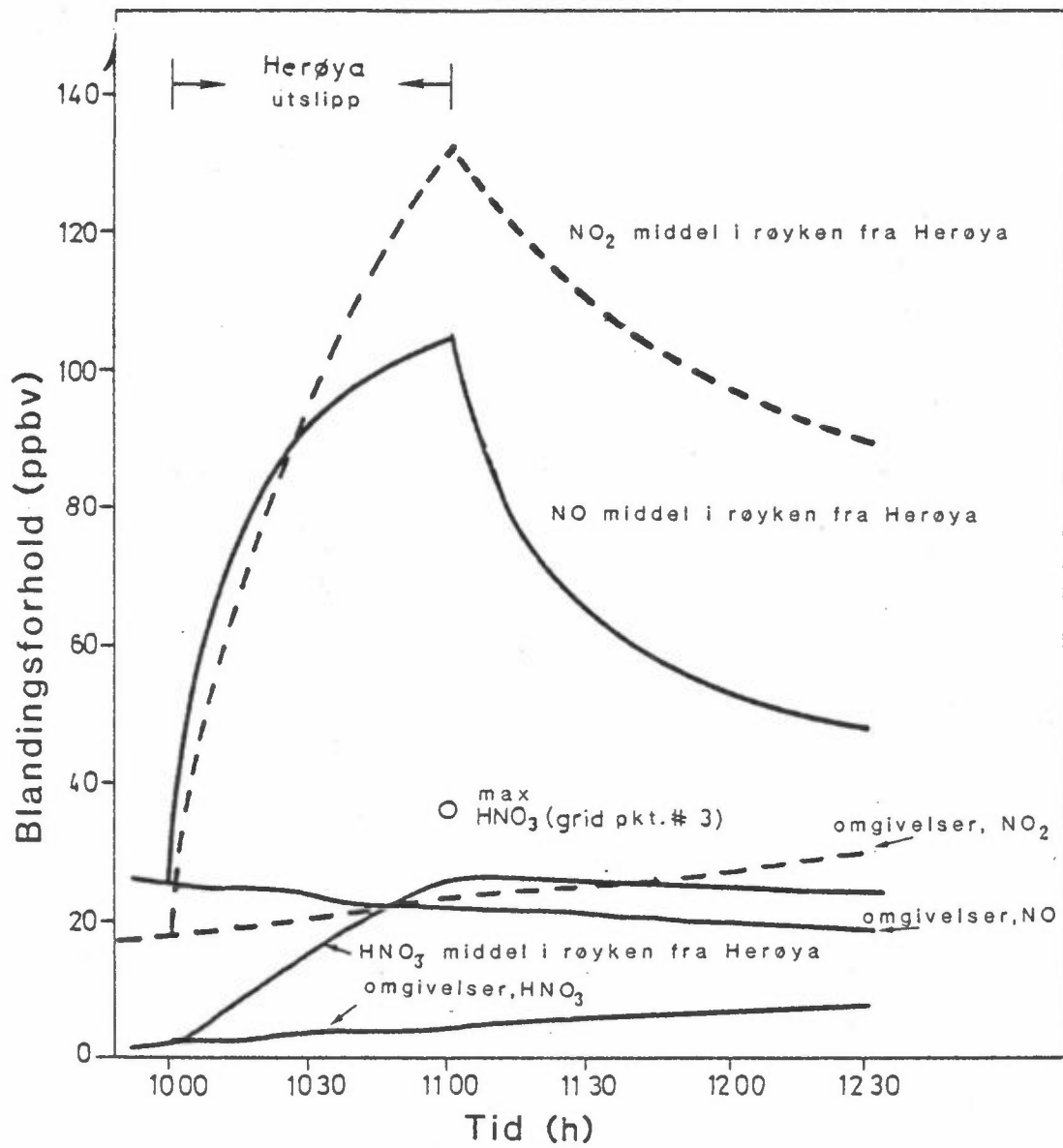
**Figur 7** Utviklingen med tiden av konsentrasjonen av ozon som middel for røykmassene fra Herøya og for omgivende luft (øverst), og som funksjon av rute nummer på tvers av sjøbrisevindretningen til ulike tider (nederst), for standard modell beregning (jfr. parameterlisten i vedlegg 3).



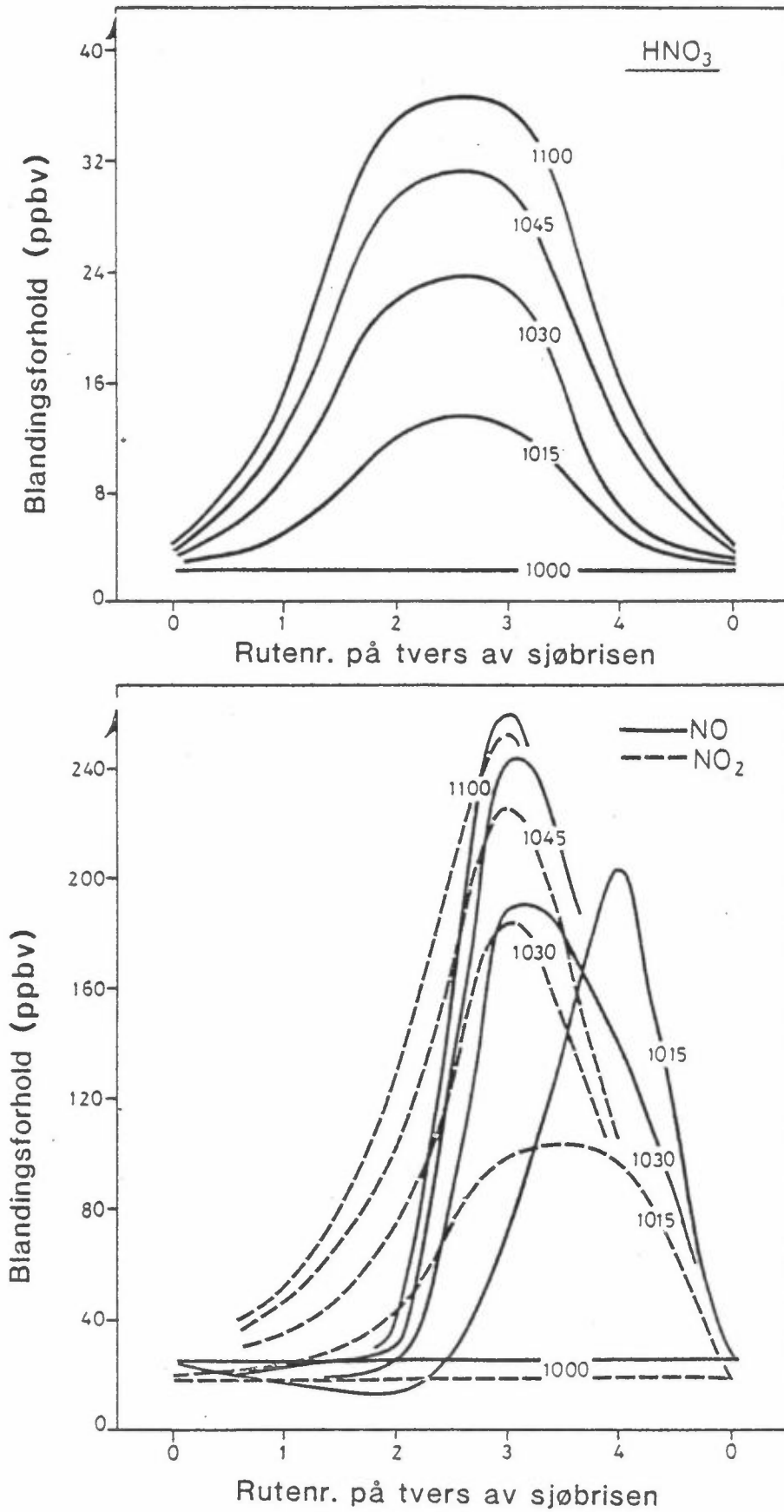
Figur 8 Samme som figur 7 for OH.



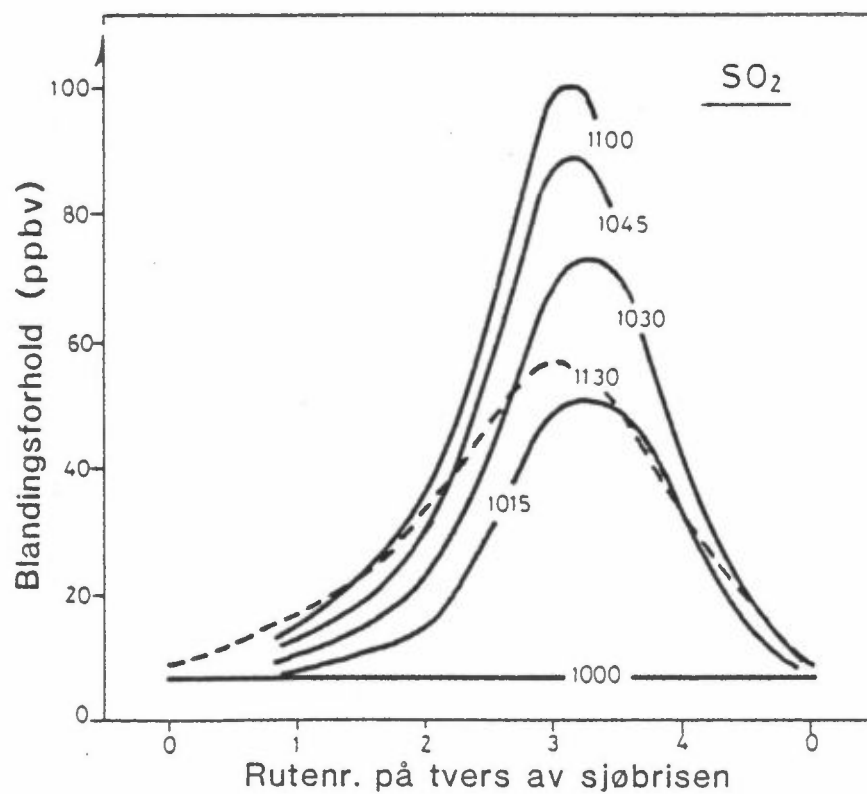
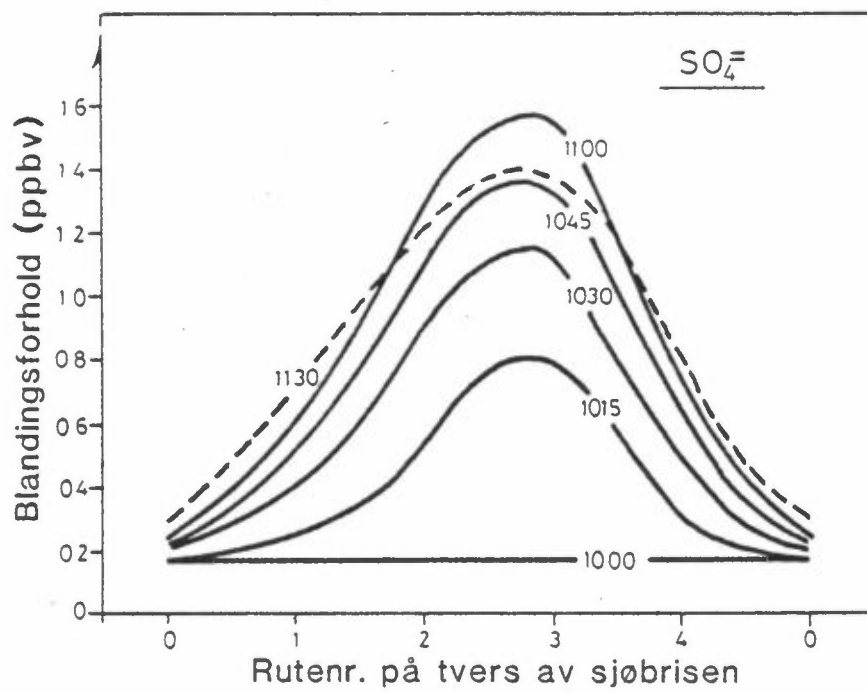
Figur 9 Samme som figur 7 for PAN.



Figur 10 Samme som figur 7 for NO, NO<sub>2</sub> og HNO<sub>3</sub>.

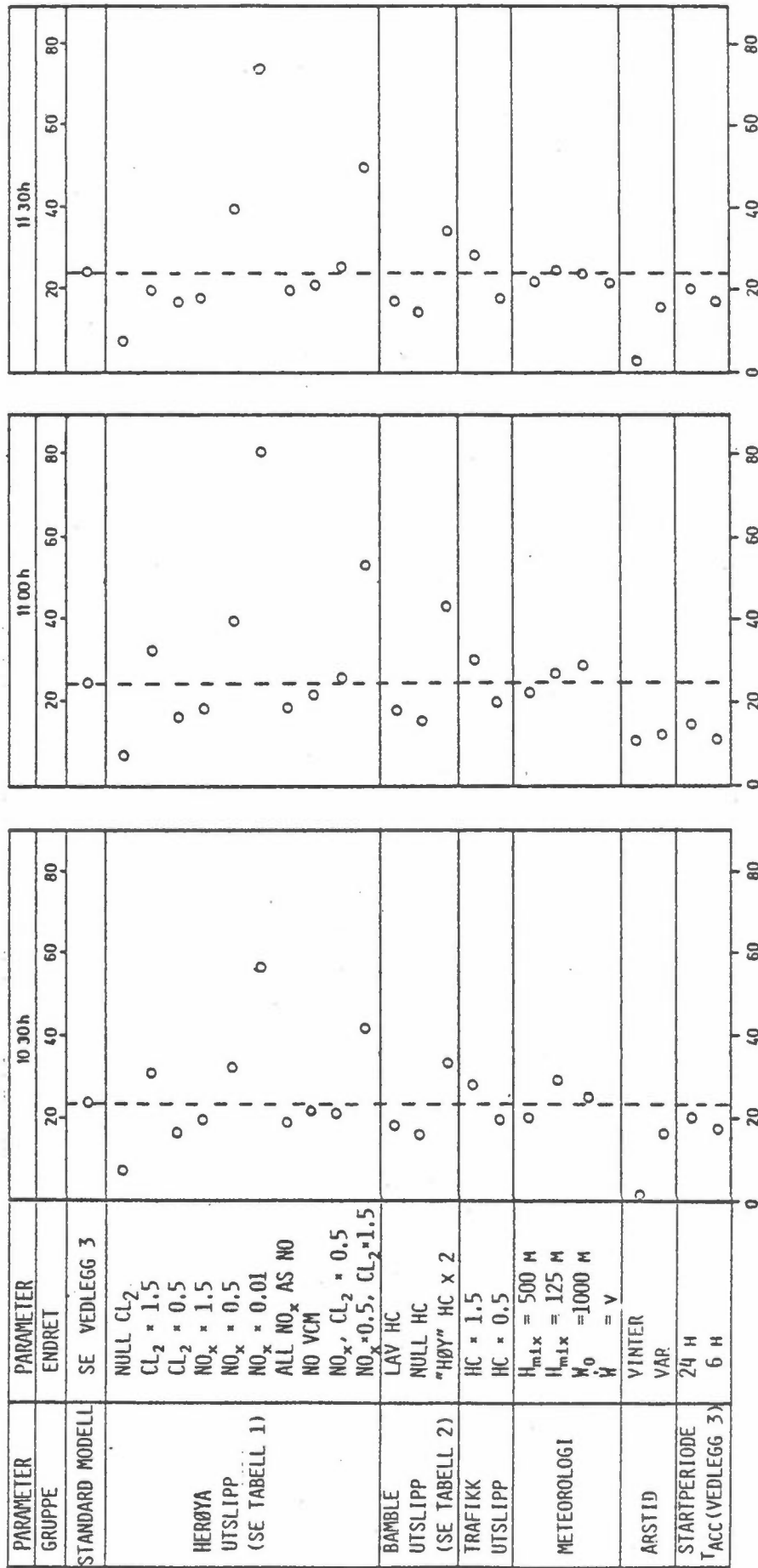


Figur 10 forts.



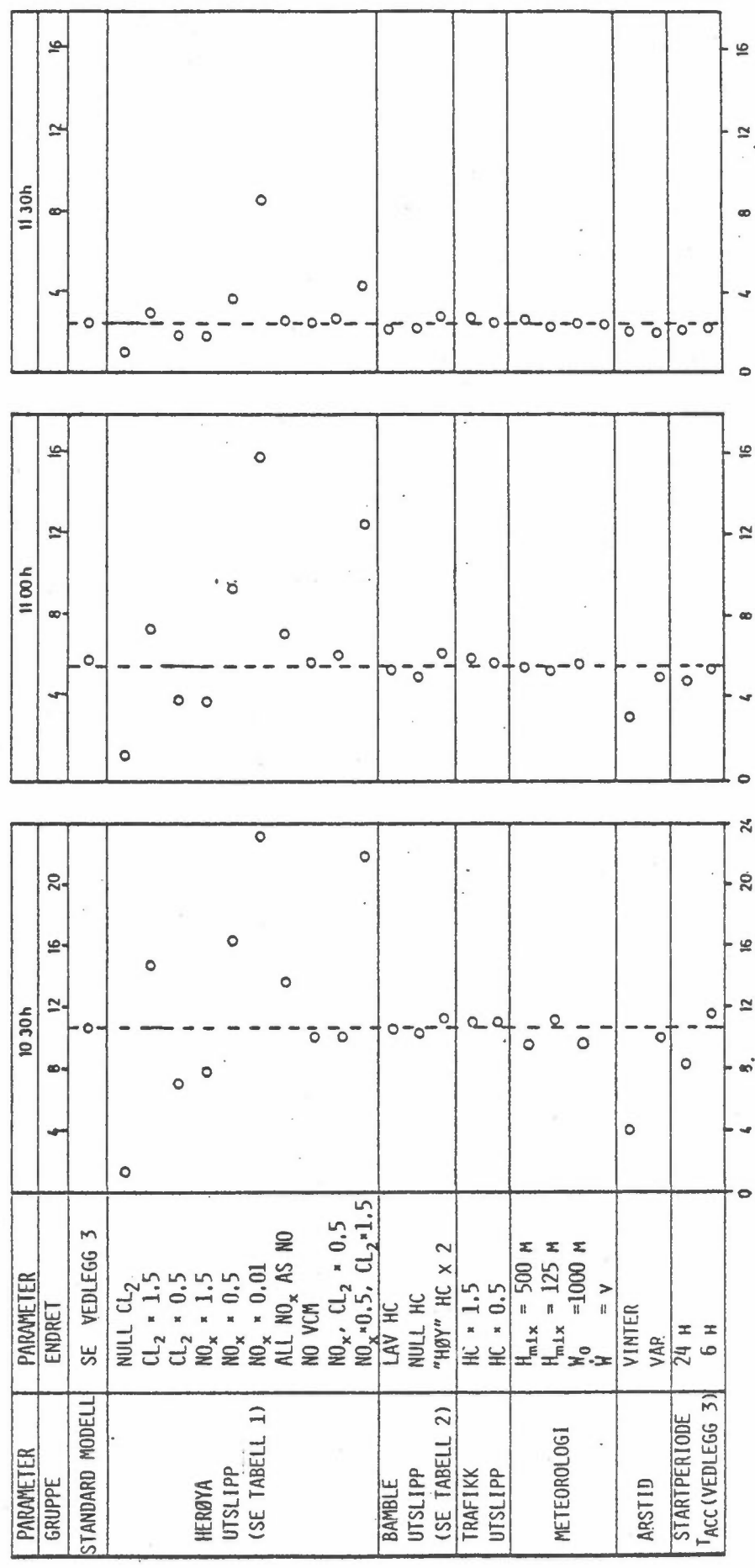
Figur 11 Konsentrasjonsutviklingen med tiden av  $\text{SO}_2$  og  $\text{SO}_4$  i røyken fra Herøya som en funksjon av rutenummer på tvers av sjøbrisretningen.

## Ozon, middel i røyken fra Herøya



Figur 12 Middelkonsentrasjon av O<sub>3</sub> i røykmassene fra Herøya kl 10.30, 11 og kl 11 å variere en, eller noen få, modellparametre om gangen. Modellparametren etter Herøya-utslipp. Bamble-utslipp, trafikk-utslipp, meteorologiske på tynningsgrad, blandingshøyde og årstid, og startbetingelser for modellbe fotokjemisk aktivitet i le av Herøya.

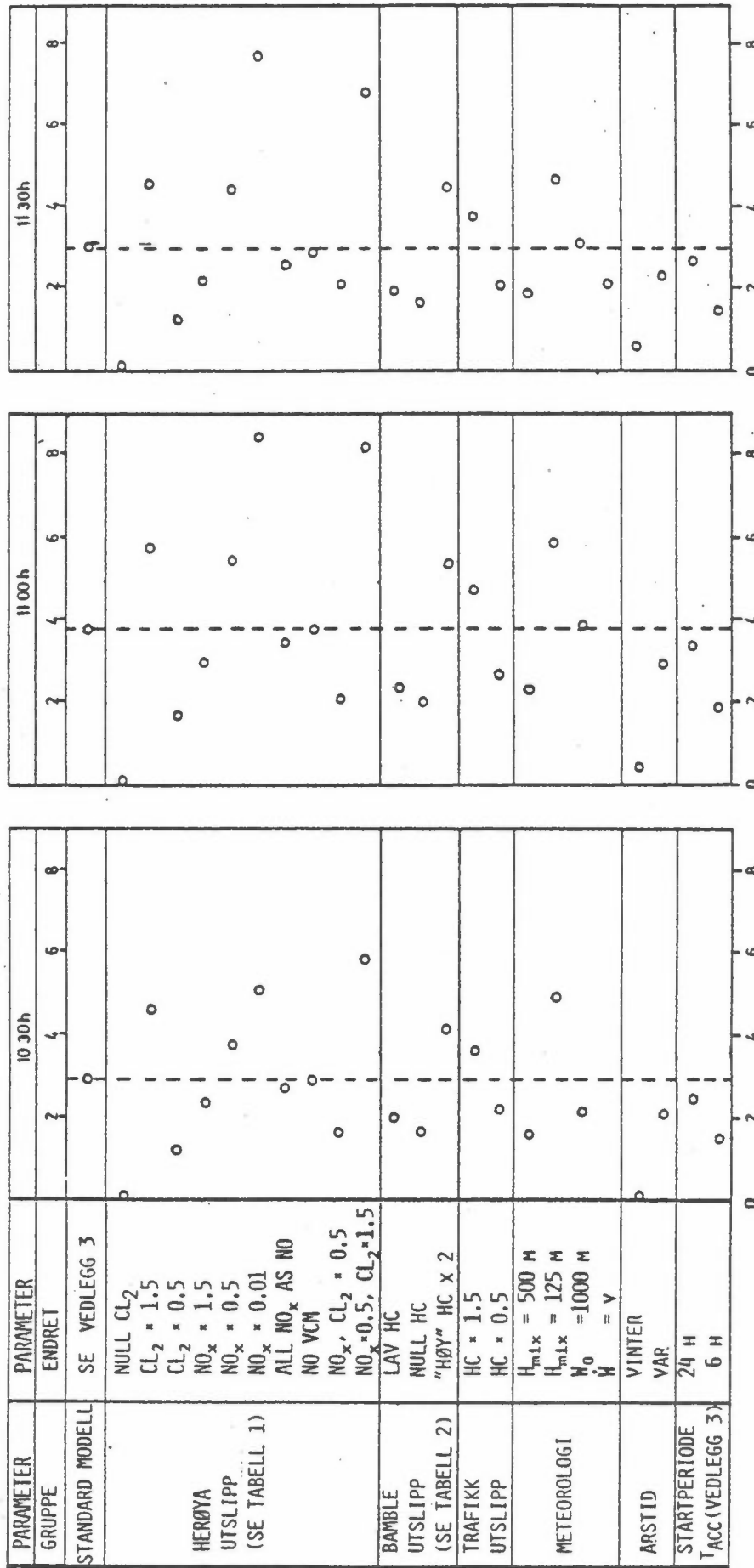
### Hydroxyl, middel i røyken fra Herøya ( $10^6$ molekyl $\text{cm}^{-3}$ )



Figur 13 Samme som figur 12 for 0H.

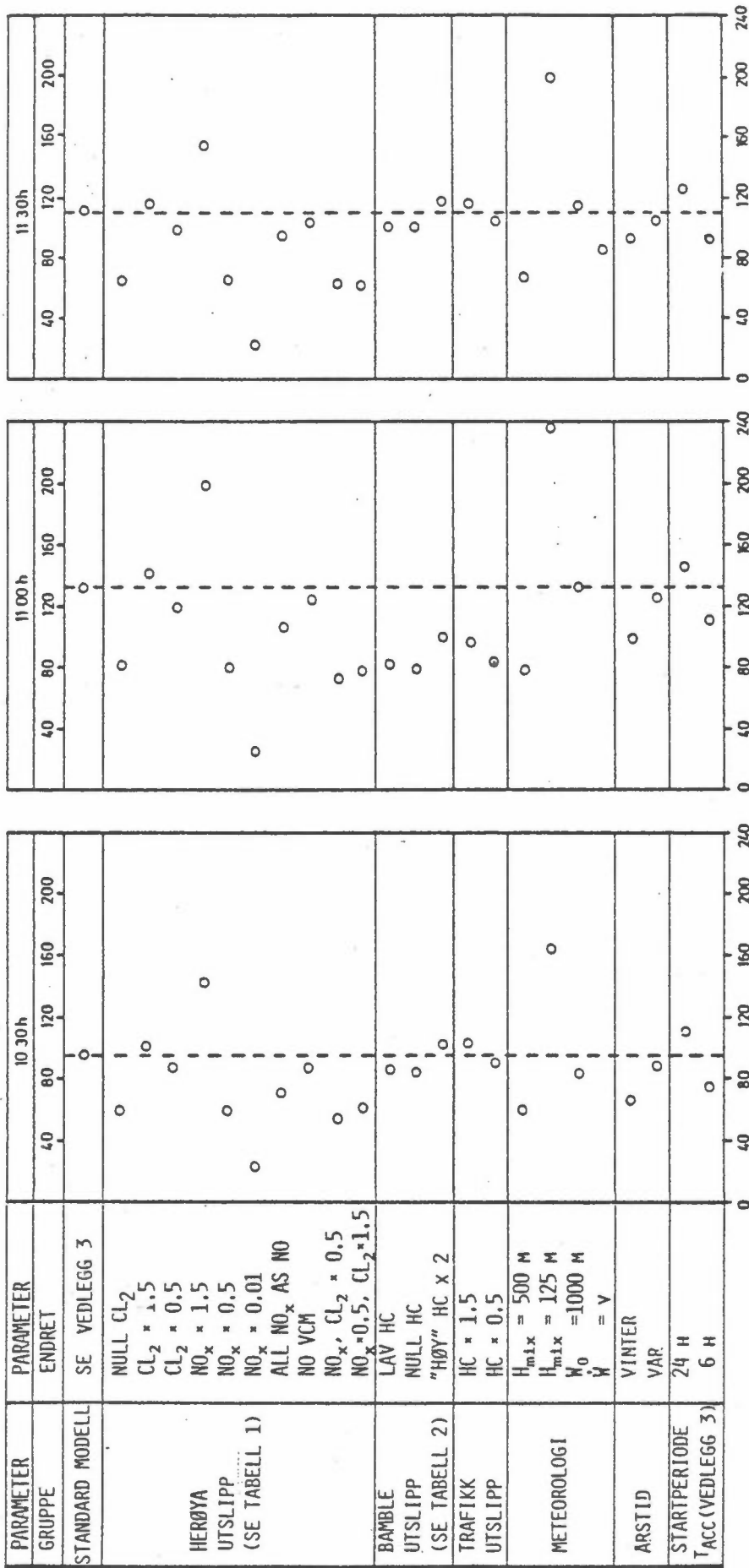


PAN, middel i røyken fra Herøya (ppbv)



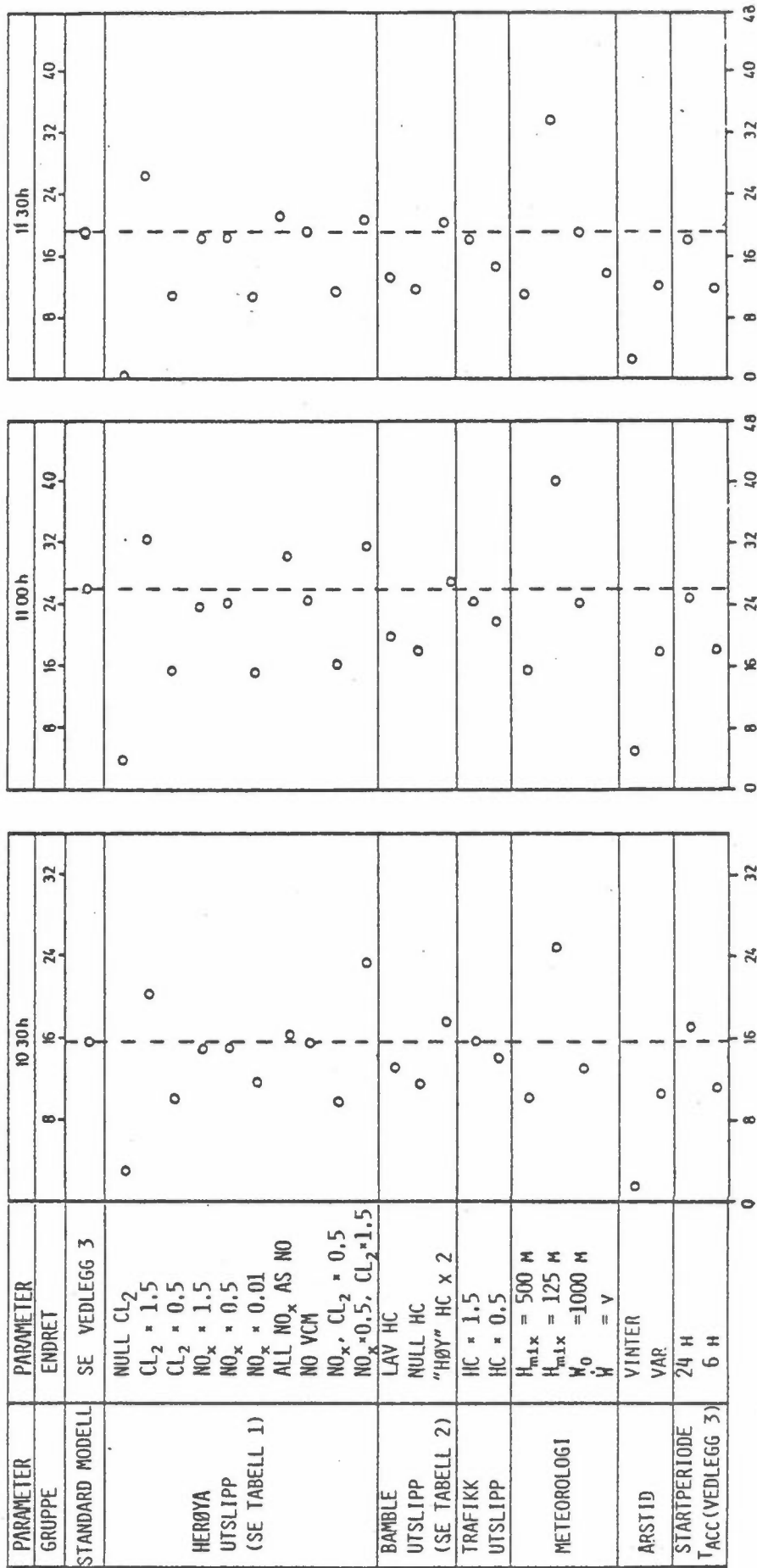
Figur 14 Samme som figur 12 for PAN.

# NO<sub>2</sub>, middel i røyken fra Herøya (ppbv)



Figur 15 Samme som figur 12 for NO<sub>2</sub>.

HNO<sub>3</sub>, middel i røyken fra Herøya (ppbv)



Figur 16 Samme som figur 12 for HNO<sub>3</sub>.

**VEDLEGG 1**

MATEMATISK MODELLFORMULERING. NUMERISK LØSNINGSMETODE.



## MATEMATISK MODELLFORMULERING. NUMERISK LØSNINGSMETODE.

1 MATHEMATICAL FORMULATION

Each chemical species in the plume model satisfies the continuity equation:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + P_i + \frac{F_c}{H} - \left( L_i + \frac{v_d}{H} + L_h \right) c_i \quad (1)$$

where  $c_i$  is the concentration,  $i$  the grid number,  $x$  the cross wind direction (see Figure 1),  $D$  the coefficient of horizontal diffusion,  $P_i$  and  $L_i c_i$  are chemical production and loss terms,  $F_c$  pollutant flux of the species,  $H$  the mixing height,  $v_d$  dry deposition velocity (0.6 cm/s for  $O_3$  (Garland and Derwent, 1979), 0.5 cm/s for  $NO_2$  (Grennfelt, IVL, personal communication, 1981), 0.8 cm/s for  $SO_2$  (Garland, 1977), and 0.2 cm/s for PAN and homologues (Garland and Penkett, 1976)).  $L_h c_i$  is the rate of loss other than gas chemical or dry deposition processes.

The continuity equation for ambient air has the form

$$\frac{\partial c_o}{\partial t} = P_o + \frac{F_c}{H} - \left( L_o + \frac{v_d}{H} + L_h \right) c_o \quad (2)$$

The integration of eq. (1) was done on a fixed grid system in space from one time step to the next, with no flux across the boundaries as boundary conditions. The entrainment of ambient air due to plume expansion was accounted for by a linear transformation of the set of concentrations at time  $t+\Delta t$  where  $\Delta t$  was the time step in the numerical computation. In this way the coordinate system was transformed to keep the grid cell number the same with an increased plume width.

$N$  is the number of grid elements across the plume, and  $c$  denotes the concentration field at time  $t+\Delta t$  in the transformed coordinate system (full line in Figure 1).  $c_i^{t+\Delta t}$  refers to the dotted coordinate system at  $t+\Delta t$ .

If  $i = 1$  or  $i = N$ :

$$c_i = c_i^{t+\Delta t} \left( 1 + r_w - \frac{r_w (N/2-1)}{1 + r_w} \right) + c_o^{t+\Delta t} \frac{r_w^N}{2(1+r_w)} \quad (3)$$

where

$$r_w = \frac{d \ln W}{dt} \Delta t \quad (4)$$

If  $N$  is even,

$$c_i = c_i^{t+\Delta t} \left( 1+r_w - \frac{r_w (N/2-i)}{1 + r_w} \right) + c_{i-1}^{t+\Delta t} \frac{r_w (N/2-i+1)}{1 + r_w} \quad (5)$$

for  $1 < i \leq N/2$

$$c_i = c_i^{t+\Delta t} \left( 1+r_w - \frac{r_w (i-N/2-1)}{1 + r_w} \right) + c_{i+1}^{t+\Delta t} \frac{r_w (i-N/2)}{1 + r_w} \quad (6)$$

for  $N/2 < i < N$

If  $N$  is odd ( $N = 2M+1$ , where  $M$  is an integer), eq. (5) applies for  $1 < i \leq M$  and eq. (6) for  $M+1 < i < N$  while

$$c_{M+1} = c_{M+1}^{t+\Delta t} r_w + (c_{M+2}^{t+\Delta t} + c_M^{t+\Delta t}) \frac{r_w}{2(1+r_w)} \quad (7)$$

$W$  is the width of the plume. The horizontal diffusion coefficient  $D$  was calculated relating it to the standard deviation  $\sigma_x$  of the Gaussian expression which is a solution of the tracer part of eq. (1):

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (8)$$

$$\text{where } D = \sigma_x \frac{d\sigma_x}{dt} \quad (9)$$

If it is assumed that  $W = 4\sigma_x$ , that is the integrated mass of a Gaussian tracer is conserved within 95.4%, then

$$D = \frac{W}{4^2} \frac{dW}{dt} \quad (10)$$

It is then assumed that the computed value of  $D$  applies to all chemical constituents in the plume, regardless of reactivity or initial concentration distribution. The plume width is a function of downwind distance from the sources. For simplicity the following parameterization was applied:

$$\frac{dW}{dt} = \frac{v}{3} \quad (11)$$

where  $v$  is the mean wind.

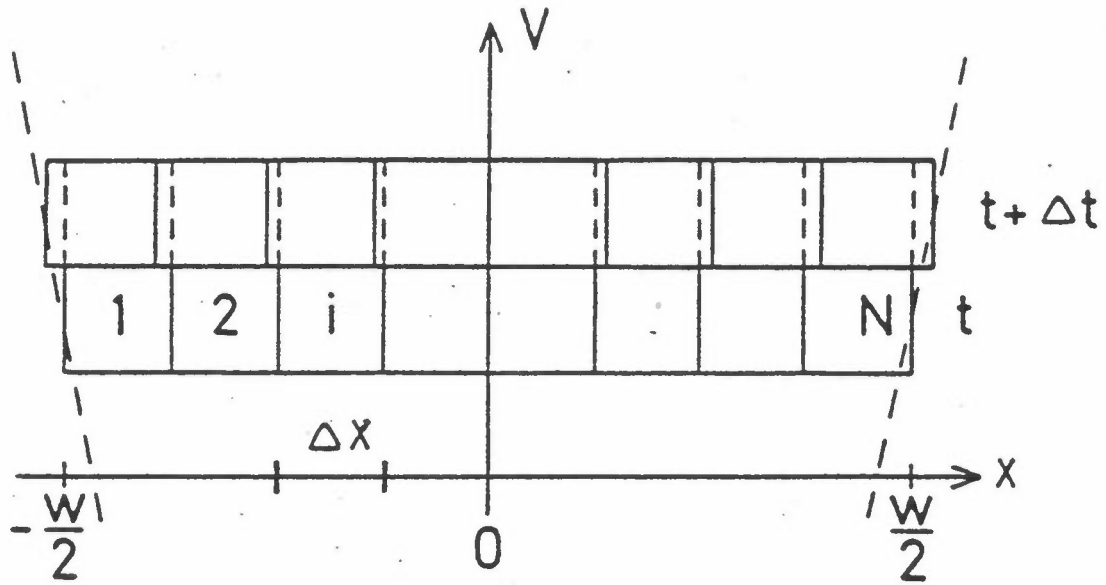
## 2 NUMERICAL METHODS

53 chemical species were included in the model. A simultaneous set of 53 differential equations therefore had to be solved. The QSSA (quasi steady state approximation) method was applied with a fixed time step of 10 s. This method was developed and described by Hesstvedt et al. (1978). The QSSA method has a modest requirement of computer time and storage, but depends on cross checks with methods of known numerical accuracy for its validation. Such cross checks have been performed previously by Hesstvedt et al. (1978) and Derwent and Hov (1979) against Gear type methods (Hindmarsh and Byrne, 1975, Chance et al., 1976) and it has been found that the QSSA technique is accurate within 1-2% when an appropriate time step is chosen. 15 chlorine species were included in this model, and to make sure that the differential equations were solved correctly, an identical model was run using EPISODE (Hindmarsh and Byrne, 1975). The numerical accuracy of the QSSA method was judged to be better than 1-2% using an appropriate time step (10 s), in this case with significant concentration gradients in time and space for important species like NO and NO<sub>2</sub>.



REFERENCES

- Chance, E.M., Curtis, A.R., Jones, I.P. and Kirby, C.R. (1976) FACSIMILE: A computer program for flow and chemistry simulation and general initial value problems. AERE R-8775, HMSO, London.
- Derwent, R.G. and Hov, Ø. (1979) Computer modelling studies of photochemical air pollution formation in North West Europe. AERE R-9434. HMSO, London.
- Garland, J.A. (1977) The dry deposition of sulphur dioxide to land and water surfaces. Proc. R. Soc. Lond. A 354, 245-268.
- Garland, J.A. and Derwent, R.G. (1979) Destruction at the ground and the diurnal cycle of concentration of ozone and other gases. Quart. J.R. Met. Soc. 105, 169-183.
- Garland, J.A. and Penkett, S.A. (1976) Absorption of peroxyacetyl nitrate and ozone by natural surfaces. Atmospheric Environment 10, 1127-1131.
- Hesstvedt, E., Hov, Ø. and Isaksen, I.S.A. (1978) Quasi-steady state approximations in air pollution modeling: Comparison of two numerical schemes for oxidant prediction. Int. J. Chem. Kin. 10, 971-994.
- Hindmarsh, A.C. and Byrne, G.D. (1975) EPISODE: An experimental package for the integration of systems of ordinary differential equations, Lawrence Livermore Laboratories, Livermore, California.



Figur 1: Rutenett som viser den romlige oppløsning i modellen av røyken i le av Herøya.  $W$  er røykmassens bredde,  $v$  vindhastigheten,  $N$  antall ruter. Yttergrensene for røykmassene er indikert av de skrå, stiplede linjene.



## **VEDLEGG 2**

BESKRIVELSE AV DEN KJEMISKE MODELLEN

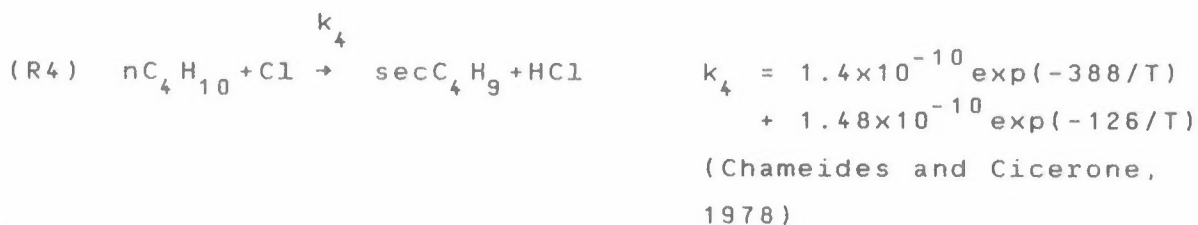
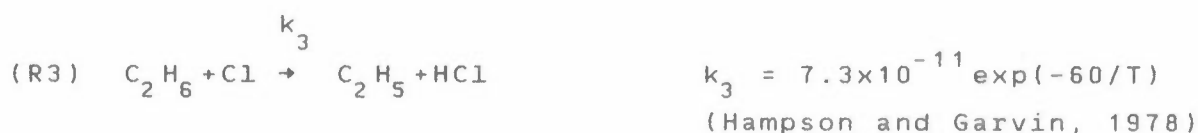


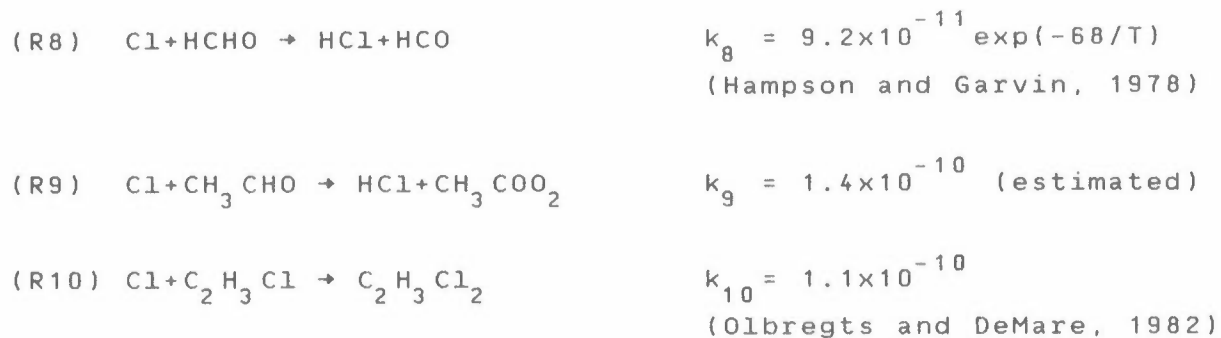
## BESKRIVELSE AV DEN KJEMISKE MODELLEN

1 CHEMISTRY

The dissociation rate coefficients were calculated using a numerical method described by Isaksen et al. (1977). The absorption cross sections published by NASA (1982) were used.

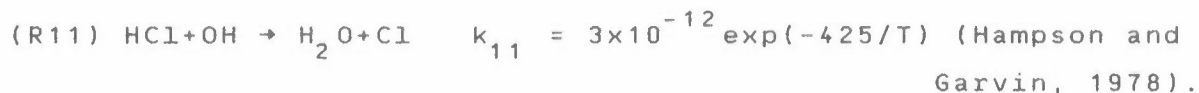
A long range of reactions are initiated through the reaction of Cl and hydrocarbon molecules:





The units of the reaction rate coefficients are  $\text{cm}^3$  (molecules  $\text{s}^{-1}$ ) if not otherwise mentioned.

HCl reacts with hydroxyl (OH):



At a temperature of  $20^\circ\text{C}$  and a hydroxyl concentration of  $2 \times 10^6$  molecules/ $\text{cm}^3$ , which probably are representative numbers as a daily average in North-European urban areas, the characteristic decay time for HCl is approx 2 weeks. This means that HCl only slightly influences the chemical turnover in the gas phase in the matter of one hour, the time scale considered here. If the hydroxyl concentration was considerably higher, i.e.  $2 \times 10^7$  molecules/ $\text{cm}^3$ , approx. 9% of HCl would be decomposed in an hour.

### 1.1 Formation of $\text{O}_3$ , PAN, $\text{HNO}_3$ and $\text{H}_2\text{SO}_4$

Hydroxyl radicals also attack the hydrocarbons, as does ozone in the case of olefins. A detailed description of the ozone-hydroxyl-hydrocarbon degradation pathways has been given elsewhere (Derwent and Hov, 1980).

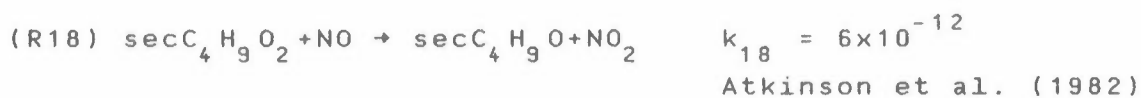
Vinyl chloride may also react with hydroxyl:



The radicals which were formed through the reactions R2, R3 and R4 react very rapidly with molecular oxygen.



The peroxyalkyl radicals formed through the reactions R13-R15 react with NO which is oxidized to  $\text{NO}_2$ :



$\text{NO}_2$  formed in this way contributes to the nett formation of ozone through the reaction.



M is an air molecule.

The oxyalkyl radicals formed through the reactions R16-R18 react very rapidly with molecular oxygen, break up, and form reactive radicals like  $\text{HO}_2$  or products with a characteristic half-life of 1 h or more (aldehydes). The end products are  $\text{CO}_2$ , CO and  $\text{H}_2$ , while  $\text{NO}_x$  is mainly removed through the formation of  $\text{HNO}_3$ :

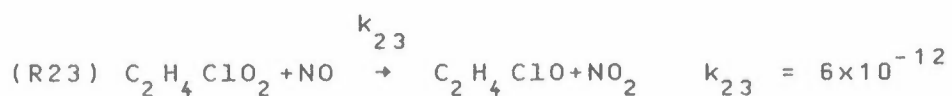




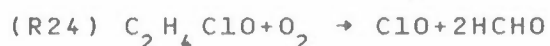
The chlorinated hydrocarbon radicals formed through the addition reactions R5, R6, R7 and R10 were assumed to react further with molecular oxygen:



This reacts with NO:



and further



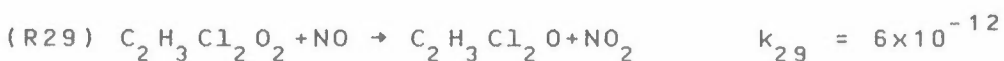
Formaldehyde (HCHO) is broken up through reaction with hydroxyl and through photodissociation.

$\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}$  was assumed to react as follows:



It was assumed in a similar way that the addition reaction between Cl and m-xylene (R7) was followed by reactions where NO was converted to  $\text{NO}_2$  and where the ring structure was broken up, with glyoxal and methyl glyoxal as products (cpr. R24 and R27).

$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2$  was assumed to react as follows:





It was assumed that the radical formed through reaction R12 between vinylchloride and hydroxyl, was broken down to give HCHO, HO<sub>2</sub>, CO and HCl in a manner similar to R30, in addition to a conversion of NO to NO<sub>2</sub> (cpr. R29).

The reactions with atomic chlorine were terminated through the reactions R2-R4 where HCl was formed. There was also a temporary drainage of Cl and ClO from the reaction system through



Reaction R32 may also give ClONO (chlorine nitrate) as a product, not only ClNO<sub>2</sub> (nitryl chloride) (Niki et al., 1978). ClONO is more light absorbing than ClNO<sub>2</sub>, consequently photochemically active species like Cl and ClO are more rapidly fed back to the chemical turnover than what was assumed here:



The photodissociation of ClNO and ClNO<sub>2</sub> was fairly rapid, with characteristic times less than 1 h in the middle of the day, while ClONO<sub>2</sub> was more slowly photodissociated. It was of interest to follow the development of ClNO, ClNO<sub>2</sub> and ClONO<sub>2</sub> with time since they are pollutants with strong side effects.

Cl and ClO were rapidly exchanged through reactions like



The net effect of R37 and R38 was



and it is this catalytic effect of atomic chlorine on ozone which has actualized the question of limiting the anthropogenic contribution to the stratospheric abundance of chlorine.

ClO was converted to Cl through the reaction



and at the same time NO was converted to NO<sub>2</sub>.

OHCl was formed through reaction between ClO and formaldehyde:

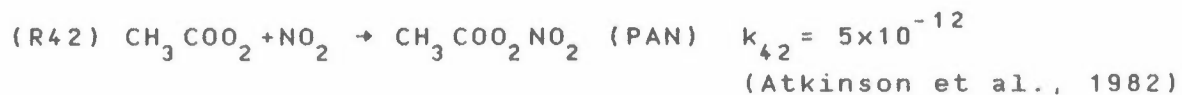


and was broken up by photodissociation

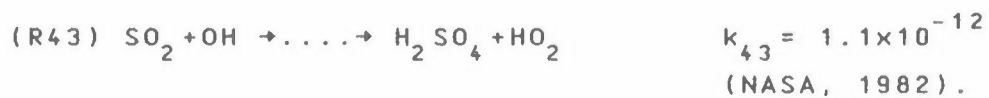


The concentrations calculated for this species represent an upper limit, since  $k_{40}$  was known only with an upper limit.

PAN is formed e.g. through reaction (R9) where a  $\text{CH}_3\text{COO}_2$  radical was formed. It further reacts with  $\text{NO}_2$ :



Sulphuric acid is formed through



Stockwell and Calvert (1983) recommended that this formulation of (R43) should be used in model work. The odd hydrogen balance should not be affected by (R43).

REFERENCES

- Atkinson, R., Lloyd, A.C., Wines, L. (1982) An updated chemical mechanism for hydrocarbon/ $\text{NO}_x$ / $\text{SO}_2$  photooxidations suitable for inclusion in atmospheric simulation models. *Atmospheric Environment* 16, 1341-1355.
- Chameides, W.L. and Cicerone, R.J. (1978) Effects of non-methane hydrocarbons in the atmosphere. *J. Geophys. Res.* 83, 947-952.
- Derwent, R.G. and Hov, Ø. (1980) Computer modelling studies of the impact of vehicle emission controls on photochemical air pollution formation in the United Kingdom. *Environ. Sci. Technol.* 4, 1360-1366.
- Hampson, R.F. and Garvin, D. (1978) Reaction rate and photochemical data for atmospheric chemistry 1977. National Bureau of standards, Washington, D.C. 20234.
- Isaksen, I.S.A., Midtbø, K.H., Sunde, J. and Crutzen, P.J. (1977) A simplified method to include molecular scattering and reflection in calculations of photon fluxes and photodissociation rates. *Geophysica Norvegica* 31, 11-26.
- NASA (1982) Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation number 5. JPL Publication 82-57. Jet Propulsion laboratory, Pasadena, California.
- Niki, H., Maker, P.D., Savage, C.M. and Breitenbach, L.P. (1978) Fourier transform IR spectroscopic observation of chlorine nitrite,  $\text{ClONO}$ , formed via  $\text{Cl} + \text{NO}_2 (+\text{M}) \rightarrow \text{ClONO} (+\text{M})$ . *Chem. Phys. Lett.* 59, 78-79.
- Olbregts, J. and DeMare, G.R. (1982) Chlorine photosensitized oxidation of chloromethanes, -ethanes and ethylenes. Proc. Second European symposium on Physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants. D. Reidel, Dordrecht, Holland, pp. 181-191.
- Stockwell, W.R. and Calvert, J.G. (1983) The mechanism of the  $\text{OH-SO}_2$  reaction. *Atmospheric Environment* 17, 2231-2235.

**VEDLEGG 3**

TEKNISKE SIDER VED MODELLRESULTATENE



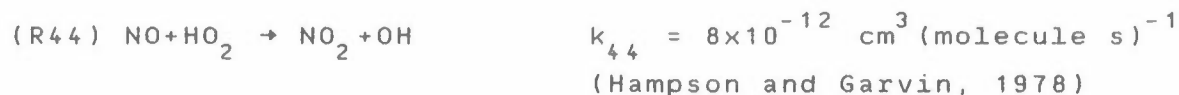
## TEKNISKE SIDER VED MODELLRESULTATENE

Table 1: Description of model parameters

Parameter	Description	Value standard model
N	number of cross wind plume cells	4
H	mixing height	250 m
$W_0$	initial width of the plume at Herøya	500 m
$W_f$	final width of the plume at the end of the stagnation period	1500 m
$t_{acc}$	time period of calculation before start of the stagnation	12 h
v	sea breeze speed	1.5 m/s
$W_0$	lateral plume expansion velocity	v/3
$t_0$	start of the stagnation period	1000 h
$t_f$	end of the stagnation period	1100 h
season		mid summer
$F_{HC}$	hydrocarbon emissions Bamble	high, cpr. Table 1 section 4 of the main report
T	temperature	293 K
rh	relative humidity	65%

## 1. RADICAL SPECIES, ALDEHYDES AND CHLORINATED SPECIES IN THE HERØYA PLUME

The significant OH concentration maximum was caused by an efficient recycling of  $HO_2$  to OH through



where the concentration of NO peaked over the emission sources at the same time as  $HO_2$  was produced in large quantities due to the chlorine attack on the hydrocarbons and the photolysis of aldehydes. It can be seen from Fig. 1 that the plume average concentration of  $HO_2$  peaked at about 8 pptv, a factor 20 or so above the concentration calculated in the air around the industrial plume. From Fig. 2 it can be seen that the plume average concentration of HCHO was calculated to reach about 28



ppbv, for  $\text{CH}_3\text{CHO}$  8ppbv and  $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$  2 ppbv, much above the ambient air concentrations. The attack of chlorine atom and hydroxyl on  $\text{CH}_3\text{CHO}$  enhanced the production of acetylperoxy radicals and peroxyacetylnitrate.

The calculated concentrations of  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{ClNO}$ ,  $\text{ClNO}_2$  and  $\text{ClONO}_2$  with time are shown in Figure 3. The maximum  $\text{ClNO}_2$  concentration was calculated to be about 9 ppbv as the stagnation period reached an end and the plume moved away from the chlorine emissions at Herøya. The decline in the concentration of chlorine species was determined by the efficiency of the photodissociation. The concentration of  $\text{ClNO}_2$  was probably overestimated because the product of reaction 23 is in part  $\text{ClONO}$ , which is broken down faster than  $\text{ClNO}_2$ . The maximum  $\text{Cl}$  concentration was calculated to be about  $3 \times 10^6$  molecules/cm<sup>3</sup> (0.12 pptv) as a plume average.

## 2. ROLE OF HYDROXYL AND ATOMIC CHLORINE IN THE DECOMPOSITION OF HYDROCARBONS OVER HERØYA

The calculated growth in the hydroxyl concentrations in the Herøya plume compared to the ambient air, intensified the effect of the attack of chlorine atoms on the hydrocarbons. In Table 2 is shown the relative importance of chlorine atom and hydroxyl radical attack for the hydrocarbon degradation during the 1 h stagnation period over Herøya. It can be seen that OH attack is the most important reaction pathway for m-xylenes and  $\text{C}_3\text{H}_6$ , while Cl attack dominates for the hydrocarbons which react slowly with hydroxyl (paraffins, ethene). If the chlorine emissions had been abolished over Herøya, it should be kept in mind that typically less, or much less, than 1% of each hydrocarbon would have been degraded during the 1 h stagnation period.

Table 2: Decomposition efficiency of hydrocarbons emitted during the stagnation period over Herøya of 1 h duration, through the reactions

$$\text{OH} + \text{HC} \xrightarrow{k_{\text{OH}}} \text{products}$$

$$\text{Cl} + \text{HC} \xrightarrow{k_{\text{Cl}}} \text{products}$$

HC	$k_{\text{OH}}^1$	$k_{\text{Cl}}^1$	Fraction(%) decomposed	
			1000 h-1100 h <sup>2</sup>	OH reaction OH and Cl reaction <sup>3</sup>
m-xylene	$2.4 \times 10^{-11}$	$2. \times 10^{-10}$	38	74
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	$2.8 \times 10^{-11}$	$2. \times 10^{-10}$	42	76
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$8.5 \times 10^{-12}$	$6.6 \times 10^{-11}$	15	37
nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	$2.2 \times 10^{-12}$	$5.9 \times 10^{-11}$	4	26
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$2.4 \times 10^{-11}$	$7.7 \times 10^{-11}$	.5	29
CH <sub>4</sub>	$6.0 \times 10^{-15}$	$8.5 \times 10^{-14}$	.0001	.0005

1) Unit:  $\text{cm}^3 / (\text{molecule s})$

2) Average OH concentration over Herøya between 1000 h and 1100 h was  $1.1 \times 10^7$  molecules/ $\text{cm}^3$ , Cl  $2.5 \times 10^6$  molecules/ $\text{cm}^3$ .

3) The fraction is calculated from the expression  $(1 - \exp[-(k_{\text{OH}}[\text{OH}] + k_{\text{Cl}}[\text{Cl}]) \cdot 1800 \text{ s}]) \times 100$

### 3. NUMBER OF GRID CELLS

It is easy to imagine that the results of the model calculations may depend quite strongly on the number of grid cells across the plume. Emissions into the same grid cell were assumed to mix instantaneously and react chemically. A separation of the emissions would allow them to react only when diffusive processes caused them to mix. A delay in time would thereby be introduced. In Figure 4 the concentration of OH, O<sub>3</sub>, PAN, the sum of NO, NO<sub>2</sub>, PAN and HNO<sub>3</sub> (total reactive nitrogen NO<sub>y</sub>) and NO<sub>2</sub> is shown as a function of the number of grid cells (N) at the middle of the stagnation period (1030

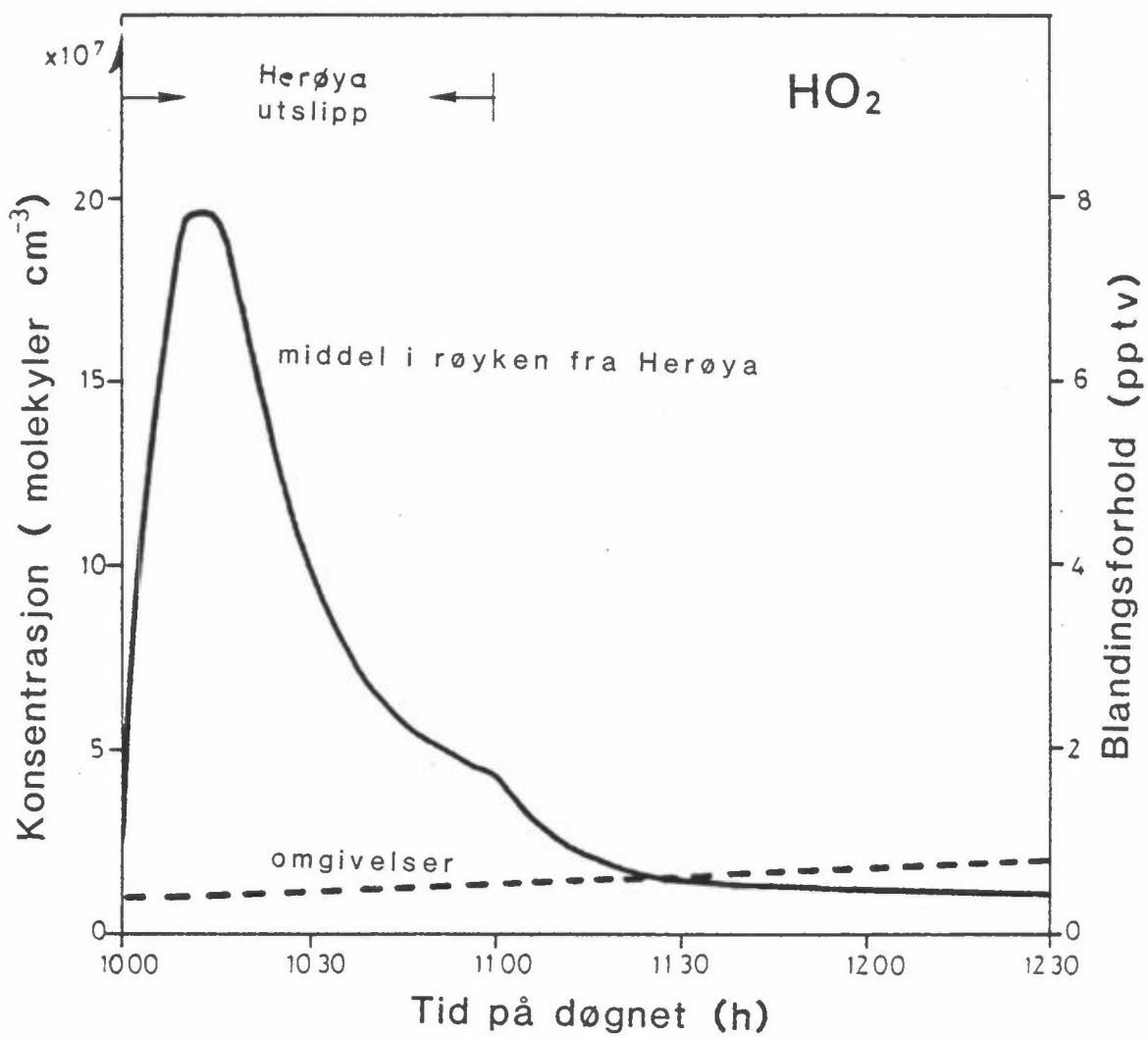
h), at the end of it (1100 h), and 1/2 h downwind (1130 h), for  $N = 1, 2, 4, 8$  and  $12$ . The results typically varied  $\pm 20\%$  around the mean concentrations, except in the case of  $\text{NO}_y$  where the same results were obtained independent of  $N$ . This served as a confirmation of the mass balance in the model, since  $\text{NO}_y$  was affected by linear processes only (deposition, first order decay). It is concluded from the results that it was important to resolve the cross wind dimension of the concentration distribution. Non linear chemical processes caused the computational results to be dependent on  $N$ . The choice  $N=4$  was a fair compromise between the results obtained for larger  $N$ , and the necessity of keeping the computational work at a reasonable level.

#### 4 INTERFERENCE OF SIMULTANEOUS CHANGES OF MODEL PARAMETERS

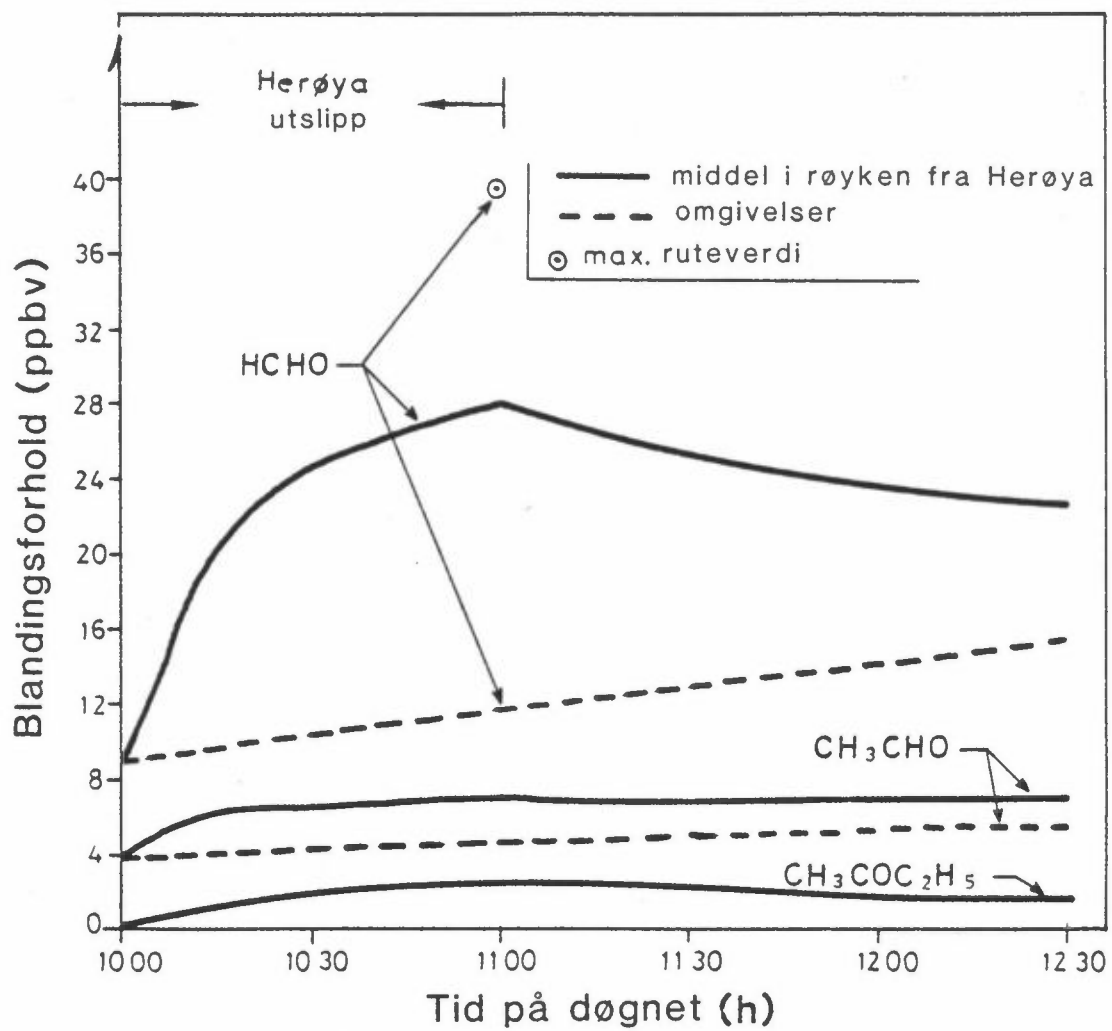
To detect interferences of simultaneous changes of influential model parameters, both the  $\text{NO}_x$  and the  $\text{Cl}_2$  emissions were changed. The  $\text{NO}_x$  and  $\text{Cl}_2$  emissions at Herøya were reduced by 50%. For PAN, the interferences were nearly zero, for other species more marked. If  $f(\Delta\text{NO}_x, \Delta\text{Cl}_2)$  is the concentration fraction of the standard run case for a model calculation where the  $\text{NO}_x$  and  $\text{Cl}_2$  emissions were lowered by 50%,  $f(\Delta\text{NO}_x, \Delta\text{Cl}_2) \approx f(\Delta\text{NO}_x)f(\Delta\text{Cl}_2)$  with an accuracy of better than  $\pm 1\%$  for PAN,  $\pm 2\%$  for  $\text{HNO}_3$  and  $\pm 5\%$  for OH,  $\text{O}_3$  and  $\text{NO}_2$ . A calculation was also made where the  $\text{NO}_x$  and  $\text{Cl}_2$  emissions were altered in directions known to favour oxidant formation:  $\text{Cl}_2$  up by 50%,  $\text{NO}_x$  down by 50%. The plume average PAN concentration was calculated to peak at 8.3 ppbv at 1100 h. Again the interferences from the simultaneous change of two important model parameters were minor. With the convention adopted above and  $\Delta\text{NO}_x$  this time denoting 50%  $\text{NO}_x$  emission increase,  $f(\Delta\text{NO}_x, \Delta\text{Cl}_2) \approx f(\Delta\text{NO}_x)f(\Delta\text{Cl}_2)$  within  $\pm 3-4\%$  for the species OH,  $\text{O}_3$ , PAN,  $\text{NO}_2$  and  $\text{HNO}_3$ .

#### REFERENCES

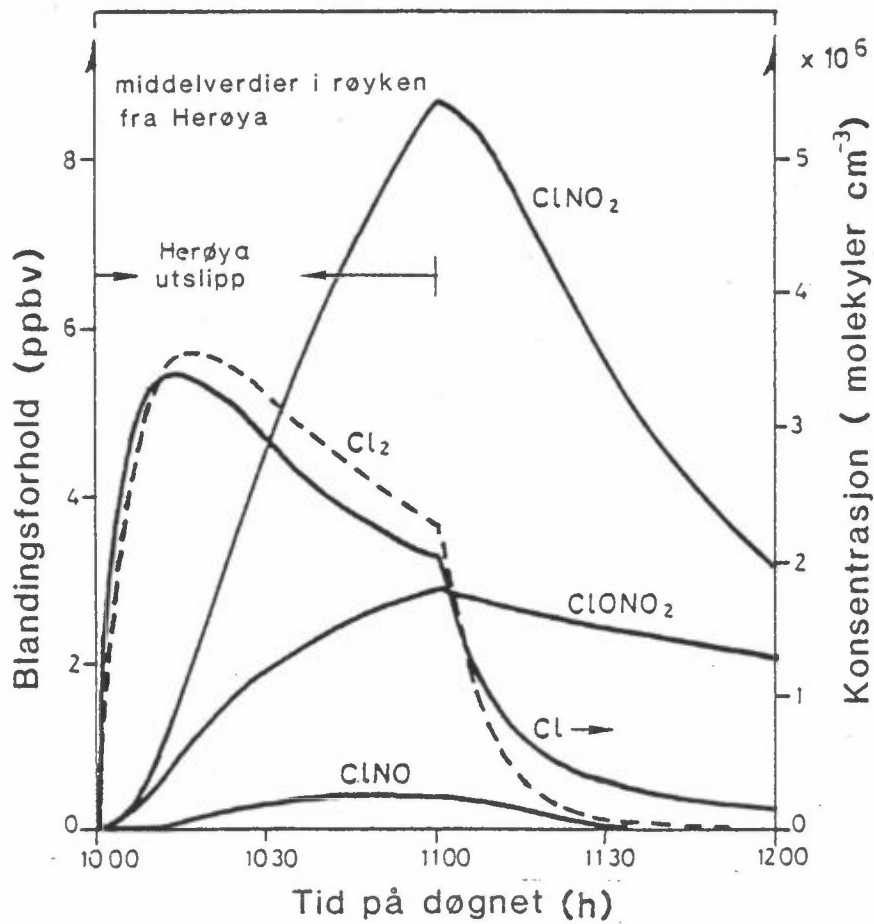
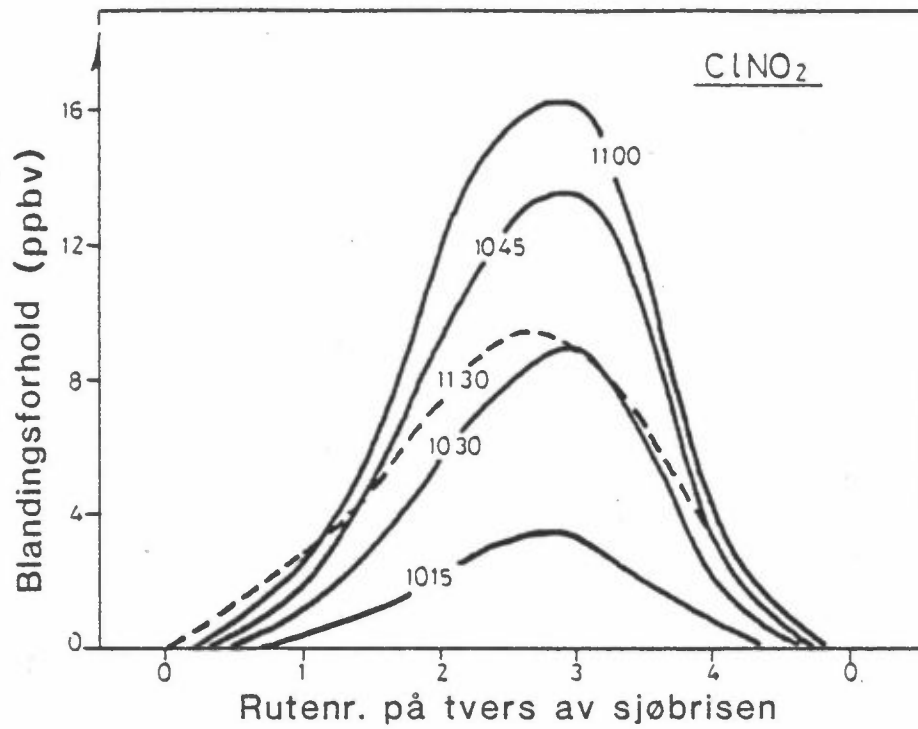
Hampson, R.F. and Garvin, D. (1978) Reaction rate and photochemical data for atmospheric chemistry 1977. National Bureau of standards, Washington, D.C 20234.



Figur 1 Konsentrasjonsutviklingen med tiden av middelet av  $\text{HO}_2$  i røyken fra Herøya og for omgivelsene.

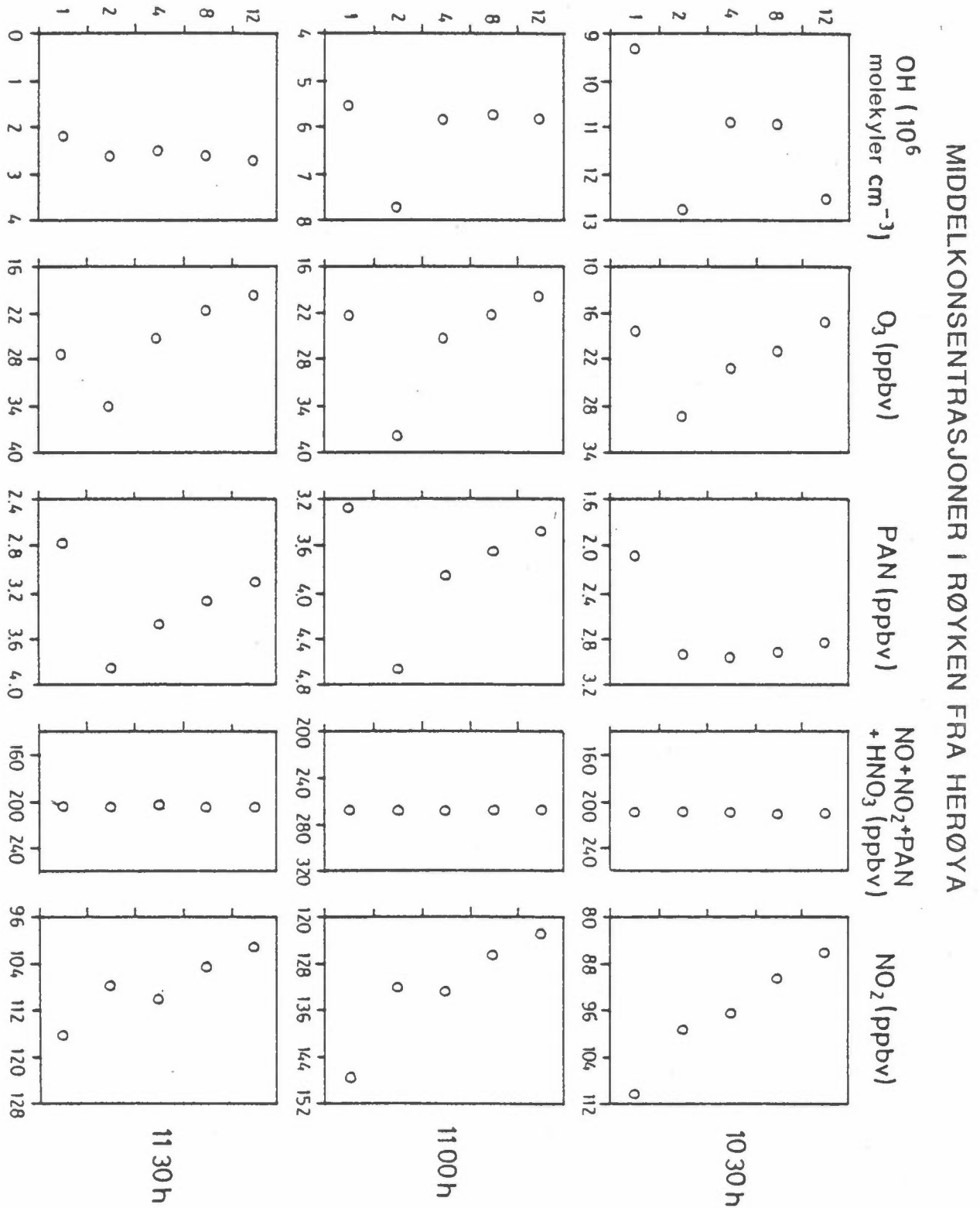


Figur 2 Samme som fig. 1 for HCHO, CH<sub>3</sub>CHO og CH<sub>3</sub>COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.



Figur 3 Samme som fig. 1 for Cl, Cl<sub>2</sub>, ClNO, ClONO<sub>2</sub> og ClNO<sub>2</sub>. (Konsentrasjonsutviklingen på tvers av sjøbrisen er bare vist for ClNO<sub>2</sub>).

## ANTALL RUTER PÅ TVERS AV SJØBRISEN FRA HERØYA



Figur 4 Middelkonsentrasjonen av OH,  $\text{O}_3$ , PAN, summen av NO, NO<sub>2</sub>, PAN og HNO<sub>3</sub>, og NO<sub>2</sub> i røyken fra Herøya kl 10.30, kl 11.00, og kl 11.30, som en funksjon av antall ruter på tvers av sjøbrisretningen.



# 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 52/83	ISBN--82-7247-421-2
DATO JUNI 1984	ANSV.SIGN. OFS	ANT. SIDER 70
TITTEL Fotokjemiske oksidanter i nedre Telemark. Virkningen av klor.	PROSJEKTLEDER A.Semb	
	NILU PROSJEKT NR. 0-8116	
FORFATTER(E) Øystein Hov	TILGJENGELIGHET**	
	OPPDRAGSGIVERS REF.	
OPPDRAGSGIVER Norsk Hydro og Statens forurensningstilsyn		
3 STIKKORD (å maks. 20 anslag) Oksidanter	Klor	Grenland
REFERAT (maks. 300 anslag, 5-10 linjer) Utslippene av klor på Herøya er trolig årsaken til den betydelige fotokjemiske aktiviteten som er observert på Klyve gjennom målinger av PAN sommeren 1982. Modellberegninger viser at reduksjon av NO <sub>x</sub> -utslippene på Herøya ikke vil føre til redusert oksidantdannelse. Hydrokarbonutslippene i Bamble virker bare ubetydelig inn på prosessene som fører til fotokjemisk aktivitet og disdannelse i le av Herøya.		
TITLE Photochemical oxidants in Southern Telemark. The effect of chlorine.		
ABSTRACT (max. 300 characters, 5-10 lines. The emissions of chlorine at Herøya seem to give rise to significant photochemical activity downwind of Herøya as indicated by the PAN measurements at Klyve during the summer of 1982. A reduction of the NO <sub>x</sub> emissions at Herøya cannot be recommended if a reduction in the oxidant generation is to be achieved. The hydrocarbon emissions in Bamble do not seem to significantly influence the processes which give rise to the formation of photochemical oxidants and haze downwind of Herøya.		

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