

NILU  
Oppdragsrapport nr 73/74  
Ref: EO-2-35.73  
Dato: Januar 1974

Vurdering av muligheten for  
dannelse av fotokjemisk smog i  
forbindelse med Rafnes-utbyggingen.

av

Jørgen Schjoldager  
Bjarne Sivertsen

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING  
POSTBOKS 115, 2007 KJELLER  
NORGE

INNHOLDSFORTEGNELSE

	Side
1 <u>INNLEDNING</u> .....	1
2 <u>GENERELT OM FOTOKJEMISK SMOG</u> .....	2
2.1 <u>Forenklet reaksjonsskjema</u> .....	3
2.2 <u>Nitrogenoksyder</u> .....	5
2.3 <u>Hydrokarboner</u> .....	5
2.4 <u>Lys</u> .....	8
2.4.1 <u>Beregning av hastighetskonstanten for spalting av NO<sub>2</sub></u> .....	12
2.5 <u>Innvirkning av andre stoffer</u> .....	13
2.5.1 <u>Klor</u> .....	14
2.5.2 <u>Svoveldioksyd</u> .....	15
2.5.3 <u>Ammoniakk</u> .....	15
2.5.4 <u>Vinylklorid</u> .....	16
2.5.5 <u>Partikler</u> .....	17
2.5.6 <u>Karbonmonoksyd</u> .....	17
2.6 <u>Innvirkning av meteorologiske forhold</u> .....	18
3 <u>NORMER FOR LUFTKVALITET</u> .....	19
3.1 <u>Oson</u> .....	19
3.2 <u>Nitrogenoksyder</u> .....	21
3.3 <u>Hydrokarboner</u> .....	22
4 <u>EKSEMPLER FRA ANDRE LAND</u> .....	23
4.1 <u>Los Angeles 1950-60</u> .....	23
4.2 <u>Los Angeles 19. juli 1965</u> .....	24
4.3 <u>Nederland 17. september - 9. oktober 1971</u> ..	26
4.4 <u>Stenungsund, Sverige</u> .....	27

INNHALDSFORTEGNELSE (fortsetter)

	Side
5 <u>FORHOLDENE I NEDRE TELEMARK</u> .....	29
5.1 <u>Kilder</u> .....	29
5.1.1 <u>Nitrogenoksyder</u> .....	29
5.1.2 <u>Hydrokarboner</u> .....	30
5.1.3 <u>Andre stoffer</u> .....	31
5.2 <u>Målte konsentrasjoner i luft</u> .....	31
5.2.1 <u>Døgnmålinger av nitrogenoksyder</u> .....	32
5.2.2 <u>Korttidsmålinger av nitrogenoksyder</u> .....	34
5.3 <u>Meteorologiske forhold</u> .....	36
5.3.1 <u>Sollys</u> .....	36
5.3.2 <u>Vind</u> .....	37
5.4 <u>Spredningsberegninger</u> .....	45
5.4.1 <u>Vind fra Rafnes mot Herøya</u> .....	46
5.4.2 <u>Vind fra Herøya mot Rafnes</u> .....	48
5.4.3 <u>Land/sjøbris (solgangsbris)</u> .....	50
5.4.4 <u>Spredning av etylen</u> .....	56
6 <u>DISKUSJON</u> .....	58
7 <u>KONKLUSJON</u> .....	63
8 <u>LITTERATURLISTE</u> .....	65
9 <u>BILAG</u> .....	70

## 1 INNLEDNING

I brev av 6. november 1973 til Norsk Hydro a.s med kopi til Norsk Institutt for Luftforskning skrev Røykskaderådet:

"I forbindelse med behandlingen av en konsesjonssøknad for petrokjemisk industri på Rafnes, vil det være naturlig å vurdere hvorvidt utslippene til luft av umettede hydrokarboner medfører en risiko for dannelse av foto-kjemiske oksydanter i samvirkning med utslippene av nit-røse gasser fra Herøya.

Som grunnlag for sin vurdering av dette spørsmål ønsker Røykskaderådet en utredning utarbeidet av en nøytral fag-institusjon, f eks NILU. En vil be om at Norsk Hydro a.s snarest tar de nødvendige skritt for å få satt igang arbeidet med en slik utredning. Omfanget av utredningen bør diskuteres nærmere mellom representanter for vedkom-mende faginstitusjon, Norsk Hydro a.s og Røykskaderådet."

På møte på Røykskaderådets kontor 9. november 1973 mellom Norsk Hydro a.s, NILU og Røykskaderådet ble det bestemt at NILU skulle starte en undersøkelse som nevnt i Røyk-skaderådets brev av 6. november.

Foreliggende rapport er resultat av denne undersøkelsen. Arbeidet, som har vært av teoretisk art, har basert seg på følgende:

1. Sannsynlige utslipp av hydrokarboner fra Rafnes.
2. Utslipp fra andre kilder i området, særlig nitro-genoksyder fra Herøya.
3. Meteorologiske forhold, særlig vind og lysforhold.
4. Tilgjengelig litteratur.

Oppgaven ble påbegynt i midten av november 1973 og avsluttet i slutten av januar 1974.

## 2 GENERELT OM FOTOKJEMISK SMOG

Fotokjemisk smog kan defineres som en type luftforurensning der stoffene er dannet ved kjemiske reaksjoner, og der tilstedeværelse av sollys er nødvendig for å få reaksjonene i gang.

Fotokjemisk smog opptrer i de fleste større byer i USA. I de senere år har også Australia, Japan og Nederland merket problemene, og tilfeller er også rapportert i Canada, Frankrike, Vest-Tyskland, Sverige og England (1).

De vanligste symptomene på fotokjemisk smog er

- Karakteristisk lukt
- Irritasjon av slimhinner (særlig øyne)
- Dis (aerosoldannelse)
- Vegetasjonsskader

Fotokjemisk smog opptrer på varme solrike dager med dårlige utluftingsforhold. Følgende kjemiske forhold er karakteristiske:

- Fotokjemisk dissosiasjon av nitrogendioksyd ( $\text{NO}_2$ ).
- Hurtig oksydasjon av nitrogenoksyd ( $\text{NO}$ ) til nitrogendioksyd.
- Oksydasjon av hydrokarboner til blant annet aldehyder og ketoner.
- Dannelse av oksydanter som ozon og peroksyacylnitrater (PAN).
- Osonkonsentrasjoner tildels langt høyere enn det som skyldes naturlige forhold i atmosfæren.

## 2.1 Forenklet reaksjonsskjema

Fotokjemisk smog dannes ved atmosfæriske kjedereaksjoner. Reaksjonsmekanismen er ikke fullstendig klarlagt. Her følger et forenklet reaksjonsskjema der de viktigste reaksjonene er med (2).

Reaksjonsskjeden starter ved at  $\text{NO}_2$  dissosieres til  $\text{NO}$  og atomært oksygen ved hjelp av sollys:



Det atomære oksygenet er svært reaktivt og reagerer lett med atmosfærens oksygen til ozon:



M betyr her et tredje molekyl (f eks  $\text{N}_2$ ) som mottar energi. Reaksjonen er av 3. orden. Det dannede ozon oksyderer lett  $\text{NO}$  til  $\text{NO}_2$ :



En ser at reaksjon (2.3) er den motsatte av reaksjon (2.1 + 2.2). Dersom bare disse stoffene var tilstede, ville en få innstilt en likevekt.

En får imidlertid dannet uorganiske og organiske radikaler hvis en har vanndamp og hydrokarboner tilstede. I forhold til atmosfæriske forurensninger fins vanndamp i høye konsentrasjoner (1000 - 50 000 ppm).



Reaksjon (2.5) indikerer også dannelse av aldehyd (i dette tilfelle formaldehyd) fra et umettet hydrokarbon.

De dannede radikalene reagerer lett videre med f eks oksygen eller hydrokarboner. Oksygen fins også i store mengder i atmosfæren (210 000 ppm).



Både reaksjon (2.6) og (2.7) er kjedereaksjoner, idet en får dannet nye reaktive radikaler. Peroksydene dannet i reaksjon (2.6) oksyderer lett NO til NO<sub>2</sub>. Ifølge Stephens (3) er dette muligens en av nøkkelreaksjonene for den hurtige overgangen fra NO til NO<sub>2</sub>:



Peroksydene kan også reagere med NO<sub>2</sub> til et av "sluttproduktene", peroksyacylnitrat (PAN):



Dette skjemaet er som nevnt svært forenklet, men det gir et innblikk i reaksjonsprinsippene. Andre sluttprodukter som ikke er med i skjemaet, er ketoner, syrer, alkylnitrater og acylnitrater.

Forslag til mer detaljerte reaksjonsskjemaer, som alle er delvis spekulative, er blant annet fremsatt av Stern (2), Hecht & Seinfeld (4) og Leighton (5). Reaksjonsskjemaer foreslått av Stern (2) er gjengitt i bilag A side 68.

Det er altså tre "hovedbestanddeler" i dannelsen av foto-kjemisk smog, nemlig nitrogenoksyder, hydrokarboner og lys. Her følger en nærmere omtale av de tre bestanddelene.

## 2.2 Nitrogenoksyder

De nitrogenoksydene som er særlig viktige ved fotokjemiske reaksjoner er som nevnt NO og NO<sub>2</sub>. Andre nitrogenoksyder blir også dannet, som f eks N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> og NO<sub>3</sub> (Leighton (5)). Disse spiller imidlertid mindre rolle.

Det er bare NO<sub>2</sub> som er fotokjemisk aktiv, dvs dissosieres av sollys. Derfor vil muligens blandingsforholdet NO/NO<sub>2</sub> være av betydning for oksydantenes dannelseshastighet. Av likningene (2.3) og (2.8) ser en at NO oksyderes til NO<sub>2</sub>. Ifølge Stephens (3), Leighton (5) og Khan et. al. (6) skjer denne reaksjonen hurtig, men den kan likevel ha en viss betydning for hvor raskt oksydantene dannes. Leighton (5) beskriver forsøk i strålingskamre, der variasjon i blandingsforholdet ga liten total endring i mengden av oson, men økende forhold NO/NO<sub>2</sub> ga noe lenger reaksjonstid. Dersom utgangspunktet var ren NO, ble reaksjonstiden ca 30 minutter lenger enn dersom utgangspunktet var ren NO<sub>2</sub>.

## 2.3 Hydrokarboner

Selv om hydrokarboner er nødvendig for dannelsen av foto-kjemisk smog, vil de ulike hydrokarboner ha ulik reaktivitet. Med reaktivitet kan forstås flere ting, og Altshuller & Bufalini (7) diskuterer reaktivitet ut fra

- a) hydrokarbonforbruk
- b) NO-oksydasjon
- c) oksydant-dannelse
- d) øye-irritasjon.

Av disse er d) den minst veldefinerte, den refererer seg til et utvalg personers subjektive oppfatning.



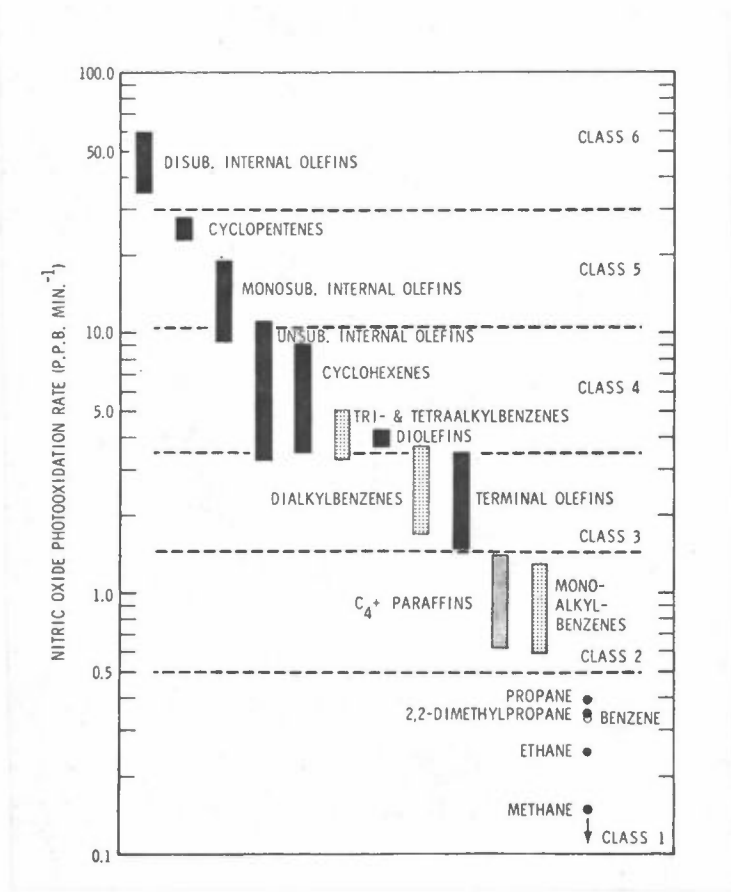
Rekkefølgen mellom de forskjellige hydrokarbonene varierer noe avhengig av hvilke av punktene a) - d) en betrakter, men en del hovedtendenser går igjen. En svært grov inndeling i reaktivitet er



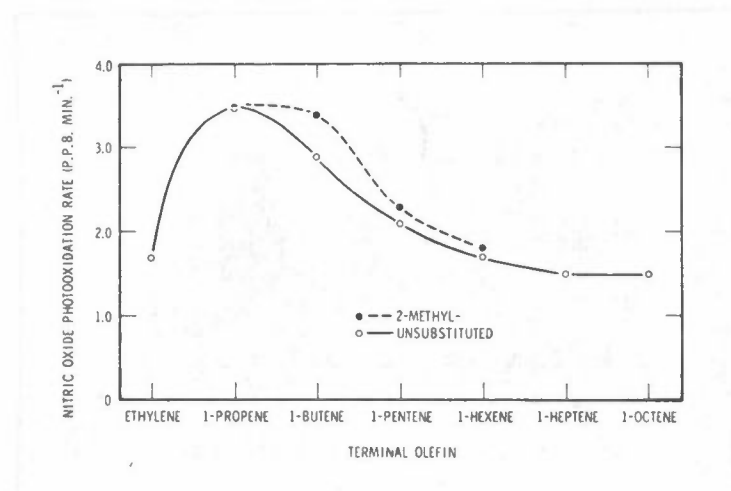
Videre er alkylsubstituerte forbindelser ofte mer reaktive enn de ikke-substituerte. F eks er alkylbenzener mer reaktive enn benzen, propylen mer reaktiv enn etylen, etc.

For olefinene har dessuten dobbeltbindingens plassering betydning. Hvis dobbeltbindingen er "inne i" molekylet (internal olefin) er molekylet mer reaktivt enn om dobbeltbindingen er ved enden av molekylet (terminal olefin).

Glasson & Tuesday (8) har sammenfattet de ulike hydrokarboners reaktivitet med hensyn på NO-oksydasjon (figur 1). De har også angitt rekkefølgen mellom de forskjellige "terminal olefins". Dette er vist i figur 2. En skal her merke seg at propylen er om lag dobbelt så reaktiv som etylen. På figur 1 vil etylen befinne seg nederst i "class 3", mens propylen befinner seg øverst i "class 3".



Figur 1: Reaktivitet for hydrokarboner (8).



Figur 2: Reaktivitet for olefiner (terminal olefins) (8).

## 2.4 Lys

Lys er nødvendig for at fotokjemisk smog skal dannes, og den reaksjonen som er av sentral betydning er som nevnt



Denne spaltingen av  $\text{NO}_2$  er av første orden med hastighetslikning

$$(2.10) \quad \frac{dC_{\text{NO}_2}}{dt} = -k_1 \cdot C_{\text{NO}_2}$$

Hastighetskonstanten  $k_1$  er avhengig av lysintensiteten og absorpsjonstverrsnittet for det aktuelle stoffet. Både lysintensitet og absorpsjonstverrsnitt er normalt bølglengdeavhengig.

Dersom en bestråler ren  $\text{NO}_2$  med monokromatisk lys med avtakende bølglengde, vil ifølge Leighton (5) dissosiasjonen starte ved en bølglengde  $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ . Dersom bølglengden avtar ytterligere, vil likevekten forskyves mer mot høyre. Ved  $\lambda = 3130 \text{ \AA}$  er likevekten helt over på høyre side.

Gjennom atmosfæren absorberes ulike deler av solstrålene i ulik høyde. I ozonlaget i stratosfæren (ca 15000-35000m) absorberes ultrafiolett stråling med bølglengder mindre enn ca 2900  $\text{\AA}$  meget effektivt. I lavere lag av atmosfæren er det særlig molekylært oksygen og små mengder ozon som absorberer solstrålingen.

Absorpsjonen i atmosfæren varierer med solhøyden. Solhøyden er avhengig av breddegrad, årstid og tid på døgnet. I stedet for solhøyde bruker en også senitdistanse, gitt som :

$$(2.11) \quad (\text{senitdistanse}) = 90^\circ - (\text{solhøyde})$$

Senitdistansen (Z) kan beregnes på grunnlag av breddegraden ( $\phi$ ), solas timevinkel (h) og deklinasjon ( $\delta$ ):

$$(2.12) \quad \cos Z = \cos \phi \cdot \cos \delta \cdot \cos h + \sin \phi \cdot \sin \delta$$

Årstiden er gitt av solas deklinasjon og tiden på døgnet av solas timevinkel.

For å undersøke dissosiasjonen av  $\text{NO}_2$  i bakkenivå må en kjenne strålingsfluksen i bakkenivå ved de ulike bølgelengder som funksjon av senitdistansen. Denne fluksen betegnes  $J_\lambda$ . Variasjonene i  $J_\lambda$  vil beskrive variasjonene i hastighetskonstantene til de fotokjemiske reaksjonene (Leighton (5)).

I tabell 1 er  $J_\lambda$  i bakkenivå gitt som funksjon av bølgelengde og senitdannelse (5). Strålingsfluksen  $J_\lambda$  har benevning fotoner/( $\text{cm}^2 \text{ s } 100 \text{ \AA}$ ).

ESTIMATED ACTINIC IRRADIANCE IN THE LOWER ATMOSPHERE*					
$\lambda$ (Å)	$J_\lambda \times 10^{-15}$ , photons ( $\text{cm}^{-2} \text{ sec}^{-1} 100 \text{ \AA}^{-1}$ ) at $z =$				
	0°	20°	40°	60°	80°
2900	0.0014	0.0009	0.0002	—	—
3000	0.12	0.10	0.05	0.01	—
3100	0.65	0.60	0.43	0.13	0.01
3200	1.17	1.10	0.91	0.53	0.10
3300	1.83	1.75	1.48	0.96	0.26
3400	1.88	1.82	1.55	1.05	0.32
3500	2.06	1.98	1.72	1.18	0.36
3600	2.10	2.02	1.77	1.24	0.38
3700	2.48	2.40	2.11	1.50	0.46
3800	2.36	2.28	2.02	1.45	0.44
3900	2.20	2.13	1.90	1.38	0.42
4000	3.10	3.01	2.70	2.00	0.62
4100	4.01	3.90	3.51	2.63	0.82
4200	4.06	3.95	3.57	2.71	0.86
4300	3.86	3.76	3.42	2.62	0.85
4400	4.50	4.39	4.02	3.11	1.03
4500	5.00	4.88	4.48	3.51	1.19
4600	5.00	4.89	4.50	3.56	1.22
4700	5.13	5.02	4.64	3.68	1.30
4800	5.20	5.11	4.72	3.79	1.38
4900	4.88	4.78	4.44	3.59	1.33
5000	4.95	4.85	4.51	3.68	1.40
5250	5.14	5.05	4.73	3.91	1.56
5500	5.30	5.21	4.90	4.09	1.69
5750	5.32	5.23	4.92	4.14	1.75
6000	5.32	5.24	4.95	4.21	1.86
6250	5.27	5.19	4.94	4.25	2.01
6500	5.22	5.16	4.92	4.30	2.16
6750	5.16	5.10	4.89	4.32	2.29
7000	5.05	5.00	4.82	4.29	2.38
7500	4.80	4.75	4.59	4.10	2.47
8000	4.55	4.51	4.37	3.98	2.47

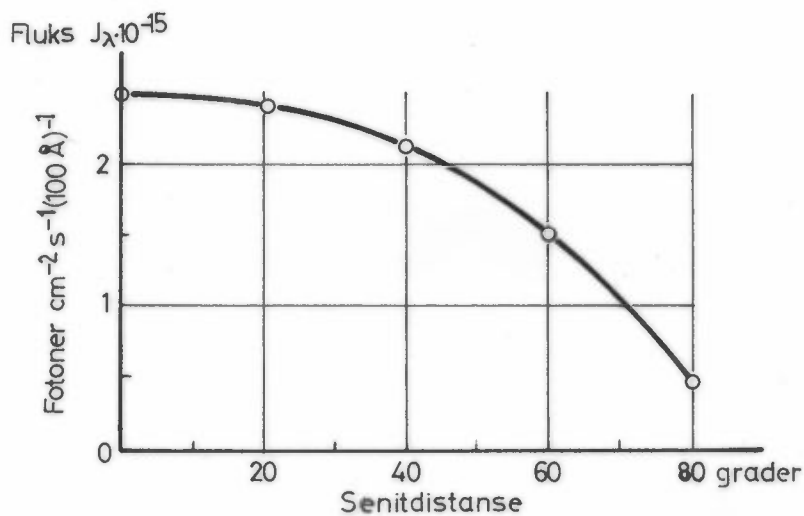
Tabell 1:

Strålingsfluks i bakkenivå som funksjon av senitdistanse ved ulike bølgelengdeintervall (5).

Når en studerer stråling i forbindelse med fotokjemisk smog, betrakter en i litteraturen gjerne strålingsfluksen i 100 Å intervallet omkring  $\lambda = 3700 \text{ \AA}$  (5).

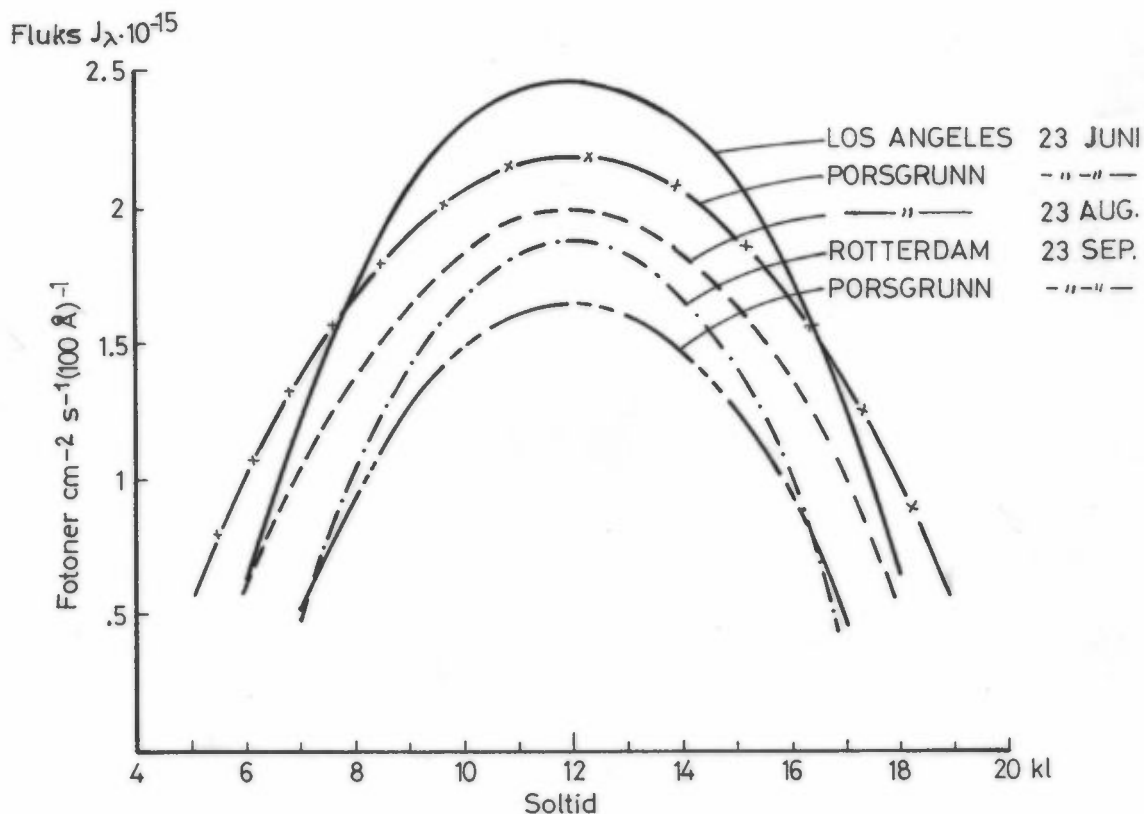
På grunnlag av tabell 1 har en i figur 3 tegnet opp fluksen ved  $\lambda = 3700 \text{ \AA}$  som funksjon av senitdistansen. Ved hjelp av likning (2.12) og kurven i figur 3 kan en tegne opp strålingen som funksjon av tid på døgnet ved forskjellige breddegrader og årstider. Dette er gjort i figur 4. En har valgt ut følgende breddegrader:

- 34°N Los Angeles
- 52°N Rotterdam
- 59°N Porsgrunn



Figur 3: Strålingsfluks i bakkenivå som funksjon av senitdistanse for 100 Å intervallet omkring  $\lambda = 3700 \text{ \AA}$ .

I figur 4 er abscissen tid på døgnet (soltid), mens ordinaten er fotonfluksen  $J_\lambda$  i 100 Å-intervallet omkring 3700 Å. En liknende figur finnes i Leighton (5).



Figur 4: Strålingsfluks i bakkenivå som funksjon av soltid.  $\lambda = 3700 \text{ \AA}$ .

En ser av figur 4 at kurven for Porsgrunn i august ligger høyere enn kurven for Rotterdam i september. Som en skal se senere, er det observert fotokjemisk smog i Nederland i månedsskiftet september/oktober 1971. I Porsgrunn er det altså ifølge figur 4 større lysintensitet i månedene april-august enn i Rotterdam i september.

### 2.4.1 Beregning av hastighetskonstanten for spalting av NO<sub>2</sub>

En annen måte å undersøke lysforholdene på, er å studere hastighetskonstanten for NO<sub>2</sub>-spaltingen direkte. En betrakter da likning (2.10). Som nevnt er  $k_1$  avhengig av lysets intensitet og bølgelengdefordeling. En har her fått hjelp av dr. philos I Isaksen ved Universitetet i Oslo. Ved hjelp av tidligere utviklede metoder (9) har han beregnet  $k_1$  i bakkenivå ved ulike breddegrader, årstider og tid på døgnet. Av likning (2.10) ser en at  $k_1$  har benevnningen ( $\text{tid}^{-1}$ ). I tabell 2 er Isaksens beregninger av  $k_1$  gjengitt. Tallene i tabell 2 skal multipliseres med  $10^{-3}$ . Benevnningen er  $\text{s}^{-1}$ . En har valgt de samme breddegrader som før, nemlig 34°N, 52°N og 59°N. Tabellen angir klokkeslettene (soltid) fra kl 12 til kl 16, men en får naturligvis symmetriske verdier før kl 12, slik at tabellen dekker perioden fra kl 08 til kl 16. Dessuten er tabellen symmetrisk om 23 juni slik at den dekker tidsrommet fra 23 mars til 23 september.

		kl. 12	kl. 13	kl. 14	kl. 15	kl. 16
34°N	LOS ANGELES					
	23 juni	3.5	3.4	3.2	2.9	2.3
	23 juli	3.4	3.3	3.2	2.8	2.2
	23 august	3.3	3.3	3.1	2.6	2.0
	23 september	3.1	3.0	2.8	2.3	1.5
52°N	ROTTERDAM					
	23 juni	3.2	3.1	3.0	2.7	2.3
	23 juli	3.1	3.1	2.9	2.6	2.1
	23 august	2.9	2.8	2.6	2.3	1.7
	23 september	2.4	2.3	2.0	1.6	1.0
59°N	PORSGRUNN					
	23 juni	3.0	3.0	2.8	2.6	2.2
	23 juli	2.9	2.9	2.7	2.4	2.0
	23 august	2.6	2.5	2.3	2.0	1.5
	23 september	2.0	1.9	1.7	1.3	0.7

Tabell 2: Hastighetskonstanten  $k_1$  for dissosiasjon av NO<sub>2</sub>,  $k_1 \cdot 10^3$  ( $\text{s}^{-1}$ ).

Tabell 2 gir i hovedtrekk det samme bilde som figur 2. Dersom en ser på verdiene på  $k_1$  for Rotterdam i september, er de mindre eller lik  $2.4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . I tabellen for Porsgrunn er tallene øverst og til venstre i tabellen større eller lik  $2.4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Dette området angir da de tider der  $\text{NO}_2$  spaltes minst like lett som i Rotterdam i september.

At nitrogendioksyd spaltes av sollys betyr også at sollysets intensitet og bølgelengdefordeling forandres etter å ha passert et luftlag som inneholder  $\text{NO}_2$ . Dette vil si at hastighetskonstanten for spaltning av  $\text{NO}_2$  vil være mindre nederst i et  $\text{NO}_2$ -holdig luftlag enn øverst. Denne reduksjonen lar seg beregne teoretisk, og det er utført av I Isaksen ved Universitetet i Oslo (10).

Dersom en har et 200 m tykt luftlag med 0.1 ppm  $\text{NO}_2$  (ca  $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) vil hastighetskonstanten  $k_1$  nederst i sjiktet reduseres med ca 6%. Ved slike konsentrasjoner av  $\text{NO}_2$  er denne endringen tilnærmet lineær, slik at dersom konsentrasjonen er 0.2 ppm (ca  $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), blir reduksjonen ca 12% (10).

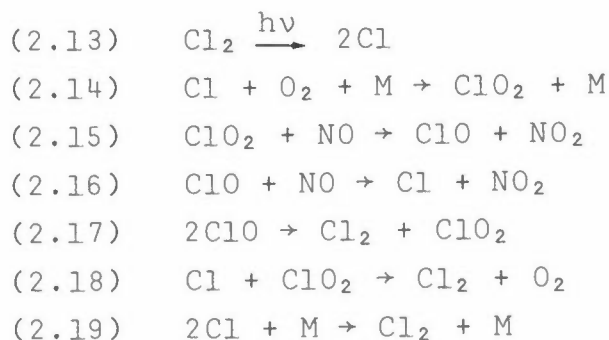
## 2.5 Innvirkning av andre stoffer

En har hittil bare beskrevet de to hovedstoffene, nitrogenoksyder og hydrokarboner og deres innvirkning på fotokjemisk smog. En rekke andre stoffer kan også ha en viss innflytelse. En skal her kort se på klor, svoveldioksyd, ammoniakk, vinylklorid, partikler og karbonmonoksyd. Dette er stoffer som fins i atmosfæren i Nedre Telemark.



### 2.5.1 Klor

Klorgass ( $\text{Cl}_2$ ) kan ifølge Altshuller & Bufalini (7) delta i oksydasjonen av NO til  $\text{NO}_2$ . De foreslår følgende reaksjonskjema:



Dette skjemaet kan utvides til også å omfatte hydrokarboner (7).

Av likning (2.13) ser en at  $\text{Cl}_2$  spaltes ved sollyst slik som  $\text{NO}_2$ . Spaltingen av  $\text{Cl}_2$  kan beskrives av ligningen

$$(2.20) \quad \frac{dC_{\text{Cl}_2}}{dt} = -k_2 \cdot C_{\text{Cl}_2}$$

Hastighetskonstanten  $k_2$  i likningen (2.21) lar seg beregne teoretisk på samme måten som hastighetskonstanten for spalting av  $\text{NO}_2$ . Også dette er gjort av I Isaksen (10). Resultatet er gjengitt i tabell 3. Tallene i tabell 3 skal multipliseres med  $10^{-2}$ .

	kl. 12	kl. 13	kl. 14	kl. 15	kl. 16
59°N PORSGRUNN					
23 juni	10.0	9.8	9.3	8.3	7.0
23 juli	9.5	9.3	8.7	7.7	6.3

Tabell 3: Hastighetskonstanten  $k_2$  for dissosiasjon av  $\text{Cl}_2$ ,  $k_2 \cdot 10^2$  ( $\text{s}^{-1}$ ).

Av tabell 3 ser en at  $k_2$  er mer enn en tierpotens større enn  $k_1$ , dvs klor spaltes langt lettere enn nitrogendioksyd. Nå er spaltingshastigheten også avhengig av konsentrasjonen av gassene. Det er produktet av konsentrasjonen og hastighetskonstanten som gir spaltingshastigheten. Dette ser en av likning (2.20) og også av likning (2.10).

Ut fra betraktningene ovenfor skulle altså klor teoretisk kunne delta i fotokjemiske reaksjoner. Haagen-Smit (11) rapporterer om et tilfelle med utslipp fra to fabrikker der den ene produserte styren og den andre klor og brom. Ved sollys fikk en kjemiske reaksjoner i atmosfæren og dannelsen av stoffer som ga svært stor øyeirritasjon. Konsentrasjonsområder er ikke oppgitt i artikkelen.

### 2.5.2 Svoveldioksyd

- \* Svoveldioksyd er et reduksjonsmiddel, og det vil lett bli oksydert hvis det kommer i kontakt med f eks ozon eller andre oksydanter. Det vil si at på grunn av oksydasjonen av svoveldioksyd til sulfat, vil oksydantkonsentrasjonen gå noe ned (oksydanter forbrukes). Dette kan illustreres ved reaksjonslikningen



Wilson et al (12) beskriver en del forsøk i strålingskamre der innblanding av 0.75 ppm  $\text{SO}_2$  (ca 2100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) reduserte maksimal oksydantkonsentrasjon med omlag 50%. Ved en  $\text{SO}_2$ -konsentrasjon på 0.2 ppm (ca 560  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) ble reduksjonen i maksimal oksydantkonsentrasjon 10-20%.

### 2.5.3 Ammoniakk

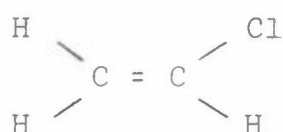
En har ikke funnet noe som tyder på at ammoniakk har direkte innvirkning på dannelsen av fotokjemisk smog. Ammoniakk er

imidlertid sammen med svoveldioksyd en effektiv partikkeldanner (ammoniumsulfat). Partikler har innvirkning, og dette er omtalt i punkt 2.5.5 nedenfor.

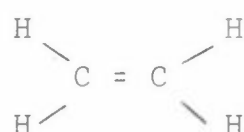
#### 2.5.4 Vinylklorid

I likhet med ammoniakk har en ikke funnet noe som tyder på at vinylklorid har direkte innvirkning på dannelsen av fotokjemisk smog. Som kjent er vinylklorid et klorert hydrokarbon med strukturformel svært lik etylen.

Vinylklorid

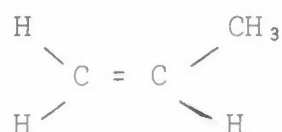


Etylen



Et hydrogenatom i etylen er erstattet av et kloratom. Hvis en isteden erstattet et hydrogenatom med en metylgruppe (CH<sub>3</sub>), får en propylen

Propylen



Som nevnt er propylen langt mer fotokjemisk reaktiv enn etylen. En antakelse om at vinylklorid er lite fotokjemisk reaktiv kan begrunnes på følgende måte:

Metylgruppen i propylen er svakt elektron-donerende, mens kloratomet i vinylklorid er elektron-tiltrekkende.

Dobbeltbindingen i propylen har derfor høyere elektrontetthet enn dobbeltbindingen i etylen, og dette kan forklare propylenets større reaktivitet. Vinylklorid-dobbeltbindingen vil derimot få mindre elektrontetthet enn etylendobbeltbindingen på grunn av kloratomets elektrontiltrekkende karakter. Ut fra dette kan en vente at vinylklorid er lite fotokjemisk reaktiv.

#### 2.5.5 Partikler

Som nevnt fører fotokjemiske reaksjoner til aerosoldannelse og nedsatt sikt. Det kan da være av betydning å vite hvordan tilstedeværelse av partikler på forhånd vil innvirke. Ifølge Miller & Levy (13) vil tilstedeværelse av partikler gi liten endring i det samlede aerosolvolum, men en får likevel økt lysspredning, dvs mer nedsatt sikt. Dette forklares ved at den endelige partikkelstørrelsesfordeling blir en annen. Aerosolen vil bestå av flere store og færre små partikler, enn det som hadde vært tilfelle dersom det på forhånd ikke hadde vært partikler til stede.

#### 2.5.6 Karbonmonoksyd

En har lenge trodd at karbonmonoksyd (CO) ikke inngikk i fotokjemiske reaksjoner. Hecht & Seinfeld (4) påviser imidlertid at CO inngår i reaksjonskjeden. Det hevdes at CO øker oksydasjonshastigheten av NO til NO<sub>2</sub>. Det reaksjonskjemaet som foreslås, er følgende:



Nettoresultatet av reaksjonene (2.22) - (2.24) er altså oksydasjon av NO til NO<sub>2</sub> uten tap av OH• radikaler. Kvantitative undersøkelser som viser hvilken virkning ulike konsentrasjoner av CO har i praksis, har en ikke funnet beskrevet.

## 2.6 Innvirkning av meteorologiske forhold

Det er under bestemte meteorologiske forhold at fotokjemisk smog forekommer hyppigst. Lysforholdene er allerede beskrevet.

Vinden bør være relativt svak og atmosfæren ikke for ustabil slik at gassene får tid til å reagere før de spres. Laboratorieforsøk har vist (14) at nødvendig reaksjonstid er fra 30 til 150 minutter. Reaksjonstiden vil selvsagt avhenge av lys- og konsentrasjonsforholdene, men ovennevnte tall angir størrelsesordenen.

Når det gjelder de meteorologiske forholdene i Nedre Telemark, vil disse bli omtalt i detalj senere, (pkt. 5.3).

En har ikke funnet noe spesielt i litteraturen om hvilke temperaturer som er nødvendige. Ut fra de tilfeller som blir beskrevet fra Nederland senere i rapporten er det grunn til å anta at vanlige sommertemperaturer på Østlandet, dvs 15-20°C og mer, er tilstrekkelig for å få dannet fotokjemisk smog.

Innvirkning av fuktighet på fotokjemisk smog er meget om- diskutert i litteraturen. Ifølge Miller og Levy (13) gir økende luftfuktighet sterkt økende aerosoldannelse. Det ser derimot ut til at fuktigheten innvirker lite på den maksimale oksydantkonsentrasjonen (Wilson et al (12)). Andre arbeider (15) indikerer at økende luftfuktighet gir avtakende aerosoldannelse, så en bør her foreløpig være varsom med å trekke konklusjoner.

### 3 NORMER FOR LUFTKVALITET

Det fins mye litteratur om skadevirkninger av foto-kjemisk smog. Å gå inn på dette spørsmålet i detalj, anser en å ligge utenfor rammen for denne oppgaven. Gode oversikter er gitt av Stern (2), i "Air Quality Criteria for Photochemical Oxidants" (16) og "Air Quality Criteria of Hydrocarbons" (17). Skadevirkninger av etylen er behandlet i "Preliminary Air Pollution Survey of Ethylene" (18).

En får oftest skadevirkninger på plantevekster (blant annet nåletrær og potet- og tomatplanter) og materialer (særlig gummi). Mennesker og visse dyr kan også være utsatt ved høye konsentrasjoner (16). Som følge av disse skadevirkningene er det i USA fastsatt normer for luftkvalitet for de forskjellige stoffene som inngår i fotokjemisk smog. De nyeste normene har navnet "National Air Quality Standards" og skal gjelde fra 1975 (19).

Som kjent har en ikke fastsatt normer for luftkvalitet i Norge. Her i landet benytter en derfor stort sett utenlandske normer. Nedenfor følger en kort oversikt over normer for ozon (oksydanter), hydrokarboner og nitrogenoksyder.

#### 3.1 Ozon

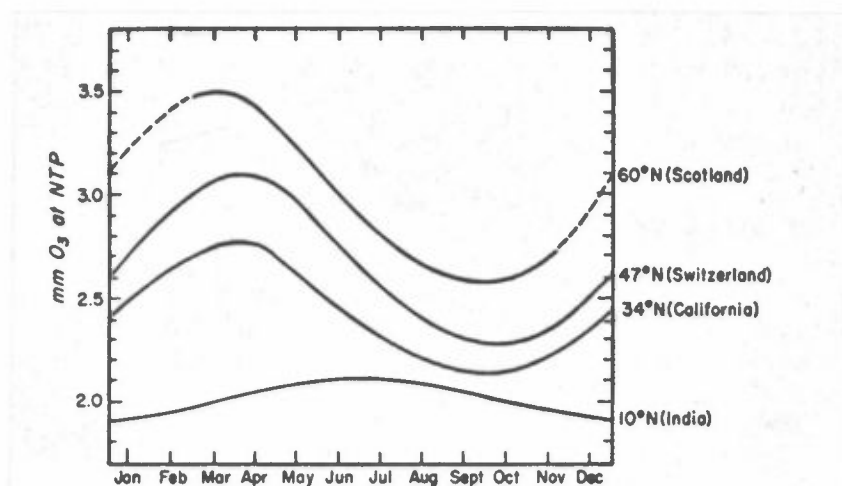
Normer for ozon er gitt i tabell 4. Disse gjelder for totale oksydanter, beregnet som ozon. Forslaget til japansk norm som er oppgitt, ligger svært nær verdier som kan forekomme naturlig i atmosfæren. Stern (2) oppgir normal bakgrunnsverdi til ca  $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , men Guicherit (21) oppgir bakgrunns-konsentrasjoner opptil  $80 - 130 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , mest tidlig på våren og ved høye breddegrader.

GRENSEVERDI		MIDLINGSTID	MERKNADER
$\mu\text{g}/\text{m}^3$	ppm		
200	0.1		Yrkeshygienisk grenseverdi i Norge, USA og Vest-Tyskland (22).
160	0.08	1 time	National Air Quality Standard, USA. Primary and Secondary Standard, skal gjelde fra 1975. Tillatt overskridelse en gang pr år (19).
130	0.06	1 time	Foreslått standard for Japan (20).-

Tabell 4: Oson.  
Normer for luftkvalitet.

Den totale naturlige osonmengden i atmosfæren varierer sterkt med årstid og breddegrad. Dette er illustrert i figur 5, hentet fra Leighton (5). Hvordan dette innvirker på osonmengden i bakkenivå er mer omdiskutert.

Isaksen (10) mener det ikke er grunnlag for å hevde at variasjonene i bakkenivå følger variasjonene i hele atmosfærens tverrsnitt. De største variasjonene har en i osonlaget i stratosfæren.



Figur 5: Årlig variasjon i atmosfærens osoninnhold ved forskjellige breddegrader (5).

Det ser ut til å være enighet om at ozonkonsentrasjoner større enn ca 130  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ikke kan forklares som naturlige bakgrunnsverdier.

### 3.2 Nitrogenoksyder

Grenseverdier for nitrogenoksyder (beregnet som  $\text{NO}_2$ ) er gitt i tabell 6. Den amerikanske normen er en års-middelverdi. Det er en del avvik mellom de forskjellige normene. Den strengeste er det japanske forslaget. Videre er den kanadiske timesverdien klart strengere enn den vest-tyske.

GRENSEVERDI		MIDLINGSTID	MERKNADER
$\mu\text{g}/\text{m}^3$	ppm		
100	0.05	1 år	National Air Quality Standard, USA. Primary and Secondary Standard, skal gjelde fra 1975 (19).
40	0.02	24 timer	Föreslått standard for Japan (20).
180	0.1	24 timer	Canada (Ontario) (22).
360	0.2	1 time	
1000	0.5	1 time	Vest-Tyskland (22).

Tabell 6: Nitrogenoksyder.  
Normer for luftkvalitet.



### 3.3 Hydrokarboner

Normer for hydrokarboner er gitt i tabell 5. National Air Quality Standard verdien for hydrokarboner må ses i forhold til verdien for ozon. Den førstnevnte bør oppfylles for at den sistnevnte skal kunne oppfylles (19).

GRENSEVERDI		MIDLINGSTID	MERKNADER
$\mu\text{g}/\text{m}^3$	ppm		
160	0.24	3 timer	National Air Quality Standard, USA. Primary and Secondary Standard, skal gjelde fra 1975. Middelvei fra kl 06 til kl 09. Tillatt overskridelse en gang pr år. ppm-verdien refererer seg til metan (19).
575	0.5	1 time	Standard for etylen, California (18). Denne vil i 1975 bli erstattet av standarden ovenfor.
115	0.1	8 timer	

Tabell 5: Hydrokarboner.  
Normer for luftkvalitet.

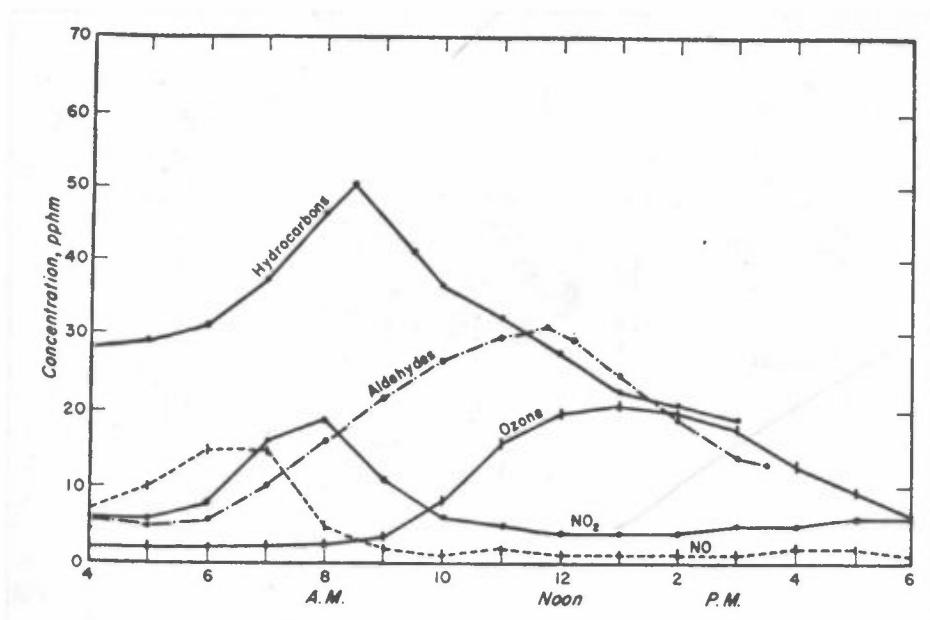
En ser at normen for hydrokarboner har en midlingstid på 3 timer, fra kl 06 til kl 09 om morgenen. Dette er på grunn av biltrafikken i USA på denne tiden av døgnet. California har egne normer for etylen. Disse refererer seg til spesielle planteskader (18). Da National Air Quality Standard verdien er lavere, forutsettes California-normen å erstattes av den førstnevnte i 1975.

#### 4 EKSEMPLER FRA ANDRE LAND

En skal her gi eksempler på tilfeller av fotokjemisk smog som er rapportert fra andre land. En har også med noen målinger av hydrokarboner fra Sverige. Hensikten med eksemplene er å vise karakteristiske konsentrasjonsvariasjoner for de forskjellige stoffene, og å vise hvilke konsentrasjonsområder som er typiske.

##### 4.1 Los Angeles 1950 - 60

Figur 6 viser karakteristiske verdier for Los Angeles i tidsrommet 1950 - 60 (Leighton (5)). Figuren viser gjennomsnittskonsentrasjoner fra dager med øye-irritasjoner.



Figur 6: Konsentrasjonskurver fra Los Angeles (5).

NO<sub>2</sub> når maksimal konsentrasjon etter at NO har nådd sitt maksimum og begynt å avta. Dette har sammenheng med at NO forbrukes raskere enn NO<sub>2</sub>, jfr. reaksjonsskjemaet i punkt 2.1.

Eksemplet viser typisk forløp for fotokjemisk smog som skyldes biltrafikk. Dette ser en av den sterke økningen i konsentrasjon av hydrokarboner og nitrogenoksyder totalt (NO + NO<sub>2</sub>) i tidsrommet fra kl 06 til kl 09 (morgen- trafikken). Osonkonsentrasjonen når sitt maksimum noen timer etter nitrogendioksydkonsentrasjonen. Dette har blant annet sammenheng med reaksjonstiden.

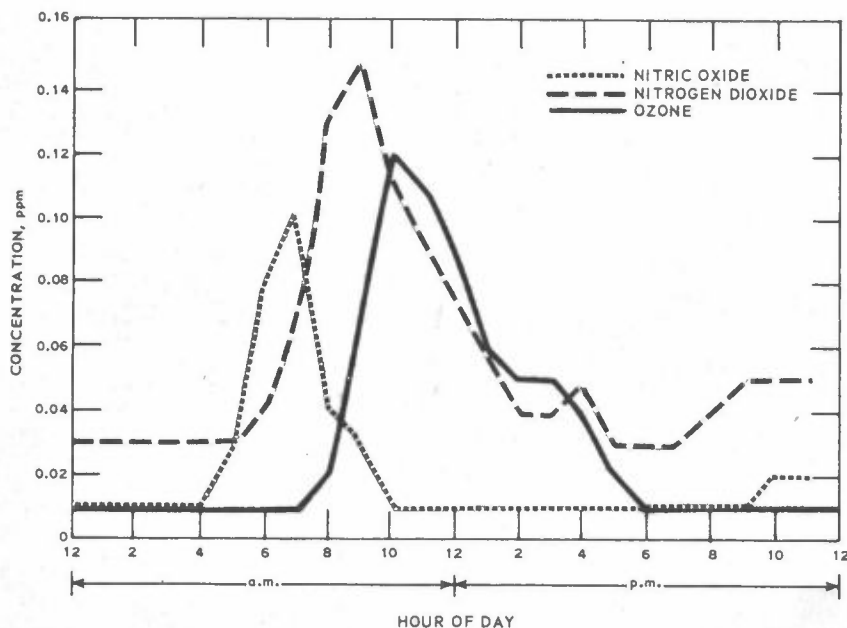
Konsentrasjonsområdene for eksemplet er sammenfattet i tabell 7:

	µg/m <sup>3</sup>	ppm
Hydrokarboner	250 - 625 (som etylen)	0.2 - 0.5
Nitrogenoksyd (NO)	25 - 200	0.02 - 0.15
Nitrogendioksyd (NO <sub>2</sub> )	100 - 410	0.05 - 0.20
Oson (O <sub>3</sub> )	60 - 430	0.03 - 0.20

Tabell 7: Konsentrasjonsområder, Los Angeles.

#### 4.2 Los Angeles 19. juli 1965

Figur 7 viser konsentrasjonsforløpet for NO, NO<sub>2</sub> og O<sub>3</sub> i Los Angeles 19. juli 1965 (16). Forløpet likner det i figur 6. En viktig forskjell er imidlertid at avstanden i tid mellom maksimal NO<sub>2</sub>-konsentrasjon og maksimal O<sub>3</sub>-konsentrasjon er svært liten, mindre enn én time.



Figur 7: Konsentrasjoner fra Los Angeles, 19. juli 1965 (16).

Konsentrasjonsområdene er sammenfattet i tabell 8:

	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	ppm
NO	13 - 130	0.01 - 0.10
NO <sub>2</sub>	60 - 310	0.03 - 0.15
O <sub>3</sub>	20 - 260	0.01 - 0.12

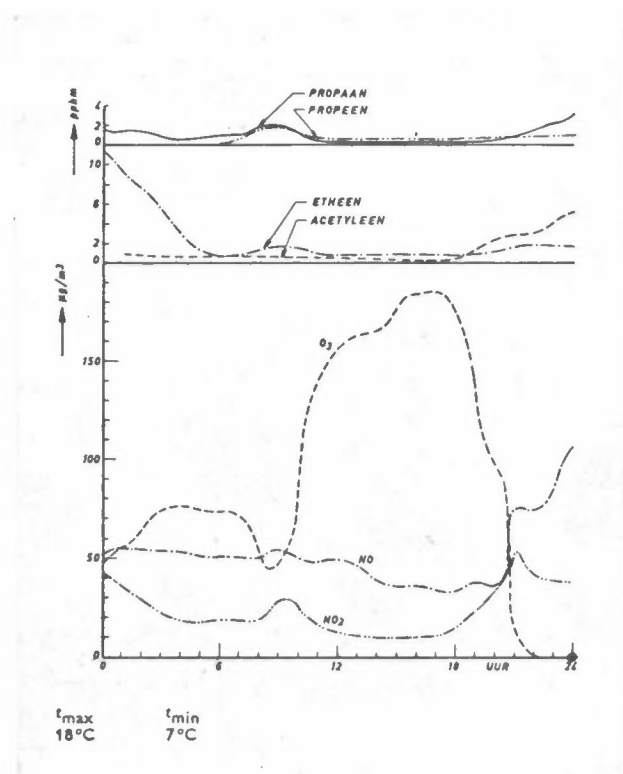
Tabell 8: Konsentrasjonsområder, Los Angeles 19. juli 1965.

Verdiene i tabell 7 og 8 bør sammenliknes med normene gitt i punkt 3. En ser at maksimalverdiene ligger over grensene, særlig gjelder dette oson.

#### 4.3 Nederland 17. september - 9. oktober 1971

Høsten 1971 var det en lang periode med solskinn og stabil atmosfære i Nederland. Store områder var da utsatt for fotokjemisk smog (23).

Eksempel på konsentrasjonsforløp er vist i figur 8, fra Delft (ca 15 km nord for Rotterdam), 18. september 1971.



Figur 8: Konsentrasjonskurver fra Delft, 18. september 1971 (23).

Osonmengden økte sterkt fra ca kl 10. På det tidspunkt var hastighetskonstanten  $k_1$  for spalting av  $\text{NO}_2$  lik ca  $2.0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (jfr. tabell 2). Denne verdien for  $k_1$  var altså stor nok til å få reaksjonene i gang.

NO, NO<sub>2</sub> og hydrokarboner viser ikke de samme svingningene som i tilfellene fra Los Angeles. Dette skyldes at biltrafikken antakelig ikke er hovedårsaken til fotokjemisk smog i Nederland. Mer viktig er industri av forskjellig slag, særlig kraftproduksjon og petrokjemisk industri (21).

Et annet karakteristisk trekk ved episoden i Nederland var de relativt høye konsentrasjonene av SO<sub>2</sub> med halvtimesverdier i området 200 - 900 µg/m<sup>3</sup> over store områder hele døgnet (23). Dette kan forklare at osonkonsentrasjonene var noe lavere enn i Los Angeles, jfr. punkt 2.5.2.

På figur 8 er også oppgitt minimums- og maksimumstemperaturen, henholdsvis 7°C og 18°C. Disse temperaturene var altså høye nok til å gi fotokjemisk smog, jfr. punkt 2.6.

Konsentrasjonsområdene er sammenfattet i tabell 9:

	µg/m <sup>3</sup>	ppm
NO	30 - 110	0.02 - 0.08
NO <sub>2</sub>	20 - 60	0.01 - 0.03
O <sub>3</sub>	0 - 180	0 - 0.08
Etylen (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	13 - 150	0.01 - 0.12

Tabell 9: Konsentrasjonsområder,  
Delft 18. september 1971.

#### 4.4 Stenungsund, Sverige

Stenungsund, ca 40 km nord for Göteborg, er Sveriges senter for petrokjemisk industri.

Utslippet av etylen er i størrelsesorden lik det som er anslått for Rafnes, ca 7 tonn/døgn. Nitrogenoksyder slippes ut fra et varmekraftverk. Utslippet er

anslått til 12 - 19 tonn/døgn, regnet som N, dvs ca 40 - 60 tonn/døgn, regnet som NO<sub>2</sub> (24). Utslippet av etylen skjer for det meste i bakkenivå. Nitrogenoksydene (i røykgasser) slippes ut fra skorsteiner 100 - 150 m over bakken. Disse røykgassene er varme (150 - 200°C) slik at oppdriften gjør den effektive utslippshøyden langt større.

Det er ikke foretatt målinger av oksydanter i Stenungsund. På grunn av den store høydeforskjellen mellom utslippene av etylen og nitrogenoksyder vil muligheten for fotokjemisk smog antakelig være relativt liten (25). Det foreligger heller ikke rapporter om planteskader i området.

Det er målt hydrokarboner i lufta i Stenungsund i månedene april - november 1971 (26). Følgende verdier ble oppnådd:

Gjennomsnittlig nivå	ca 2 - 4 mg/m <sup>3</sup> (2000-4000 µg/m <sup>3</sup> )
Maksimalverdier	ca 10 mg/m <sup>3</sup>

I ett tilfelle i forbindelse med dis og regn ble det målt maksimalverdier på ca 10 mg etylen pr m<sup>3</sup> og ca 7 mg propylen pr m<sup>3</sup>, i nærheten av fabrikkområdene. En må bemerke at disse konsentrasjonene ligger svært høyt over normene for etylen og hydrokarboner (tabell 5).

## 5 FORHOLDENE I NEDRE TELEMAR

En vil i dette kapitlet foreta en nærmere beskrivelse av forholdene i Nedre Telemark når det gjelder nåværende og fremtidige antatte utslipp, målte luftkonsentrasjoner og meteorologiske forhold i sommermånedene. En del eksempler på spredningsberegninger for nåværende og fremtidige antatte utslipp skal også vises.

I 1965 ble det foretatt en omfattende undersøkelse av luftforurensningen i området (27).

### 5.1 Kilder

I området er det en rekke større industribedrifter med til dels betydelige utslipp til luft. Utslippsdata oppgitt av en del industribedrifter fins samlet i årsrapportene fra Kontrollaboratoriet for luftforurensningene i Nedre Telemark (28). Her gjengis de utslippsdata som har betydning for fotokjemisk smog.

#### 5.1.1 Nitrogenoksyder

Hovedkilden for nitrogenoksyder er Norsk Hydro's salpetersyreproduksjon på Herøya. Utslippet i 3. kvartal 1973 er oppgitt til 9 tonn/døgn, regnet som N, dvs 30 tonn/døgn, regnet som NO<sub>2</sub>. Av nitrogenoksydene forelå 28 volumprosent (vol %) som NO<sub>2</sub> og 72 vol % som NO. Temperaturen på utslippet er oppgitt til 20°C. Sommeren 1974 ventes dette utslippet redusert til ca 6 tonn N pr døgn, dvs 20 tonn/døgn, regnet som NO<sub>2</sub>. Samtidig vil sammensetningen endres noe, 16 vol % av nitrogenoksydene ventes å foreligge som NO<sub>2</sub> og 84 vol % som NO.

Det fins en rekke andre mindre kilder i området. Data for disse er samlet av Stige (30). Andre utslipp fra Herøya, vesentlig på grunn av forbrenning av olje er anslått til 11,8 tonn/døgn, regnet som NO<sub>2</sub> (30).



De største enkeltutslipp i tillegg til Herøya, har en fra Norcem, avdeling Dalen, der utslippene er anslått til 3,4 tonn/døgn, regnet som NO<sub>2</sub> (30). Bamble Cellulose, som ligger nær Rafnes, har små utslipp av nitrogenoksyder (på grunn av oljeforbrenning) og disse er anslått til 0,6 tonn/døgn, regnet som NO<sub>2</sub> (30).

En har også utslipp av nitrogenoksyder fra husoppvarming og biltrafikk. Bidragene herfra er ikke kvantifisert i denne rapporten. Eventuelle utslipp av nitrogenoksyder, som følge av olje- eller gassforbrenning på Rafnes har en ikke oversikt over på det nåværende tidspunkt.

### 5.1.2 Hydrokarboner

Utslippene fra Rafnes er av Norsk Hydro anslått til (29):

Etylen	7,7	tonn/døgn
Etan, propan	0,3	"
Etylklorid, vinyl- klorid, dikloretylen	1,8	"

Av disse stoffene antar en at etylklorid, vinylklorid og dikloretylen ikke er fotokjemisk aktive, jfr. punkt 2.5.4. Etan og propan er fotokjemisk aktive, men i mindre grad enn etylen, jfr. figur 1, side 7.

Det ventes tre forskjellige utslipp av etylen:

Produksjon	Utslipps- høyde (m)	Mengde (tonn/døgn)
Vinylklorid	50	2,9
Polyetylen	40	2,4
Polyetylen	10	2,4

En kjenner ikke til andre enkeltkilder for hydrokarboner i området (bortsett fra vinylklorid fra Herøya som omtales senere). Derimot får en en rekke forskjellige hydrokarboner fra biltrafikk. En har ikke med tall for dette her. Videre er det kjent at barskog avgir hydrokarboner, særlig om sommeren i sterkt solskinn. De hydrokarbonene det her er tale om er terpenener, særlig  $\alpha$ -pinen (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>). Terpenene er svært fotokjemisk aktive, men en har ikke her forsøkt å anslå bidraget kvantitativt.

### 5.1.3 Andre stoffer

En vil her kort nevne andre stoffer som kan ha betydning, jfr. punkt 2.5.

Klor slippes ut fra Herøya. Gjennomsnittlig utslipp i 3. kvartal 1973 var 1,8 tonn/døgn (29).

Svoveldioksyd slippes ut fra et stort antall punktkilder i området, og dessuten har en utslipp på grunn av husoppvarming. Utslipp fra Herøya 3. kvartal 1973 var 8,6 tonn/døgn (29).

Ammoniakk slippes ut fra Herøya. Gjennomsnittlig målte utslipp i 3. kvartal 1973 var 3,8 tonn/døgn (29). En har imidlertid en rekke diffuse utslipp (lekkasjer), slik at det totale utslippet antakelig er ca 10 tonn/døgn (28).

Vinylklorid slippes ut fra Herøya. Utslippet 3. kvartal 1973 er anslått til ca 6 tonn/døgn (29).

Karbonmonoksyd Utslipp fra Rafnes er foreløpig anslått til ca 6 tonn/døgn (29).

Dessuten slippes det ut støv fra flere bedrifter i området. Noe samlet tall for dette har en ikke med i beregningene. Som tidligere nevnt virker partikler i luften inn på dannelsen av fotokjemisk smog.

### 5.2 Målte konsentrasjoner i luft

Kontrollaboratoriet for luftforurensninger i Nedre Telemark har i flere år målt luftforurensninger i området (28). De mest undersøkte stoffene er svoveldioksyd, nitrogenoksyder, ammoniakk og klor. Det er særlig målingene av nitrogenoksyder som har betydning for spørsmålet om fotokjemisk smog. En har dels hatt døgnmålinger og dels korttidsmålinger (times- og halvtimesverdier).

Det er kortttidsmålingene som gir mest informasjon for studiet av muligheten for fotokjemisk smog. En døgnverdi som indikerer liten forurensning kan godt være sammensatt av en periode (f eks 2 - 3 timer) med høy forurensning, og ingen forurensning resten av tiden.

Hensikten med å se på måleresultatene er å gi en idé om hvilke konsentrasjonsforhold som er vanlige i distriktet. Disse konsentrasjonene kan så sammenliknes med de som er oppgitt i kapittel 4. Alle tall som gjengis er oppgitt i  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , regnet som  $\text{NO}_2$ .

#### 5.2.1 Døgnmålinger av nitrogenoksyder

Høsten 1970 ble det foretatt døgnmålinger flere steder på Eidangerhalvøya. Et grovt sammendrag av resultatene ga:

Antall verdier > 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ :	26
Antall verdier > 300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ :	1
Totalt antall målinger	: 217

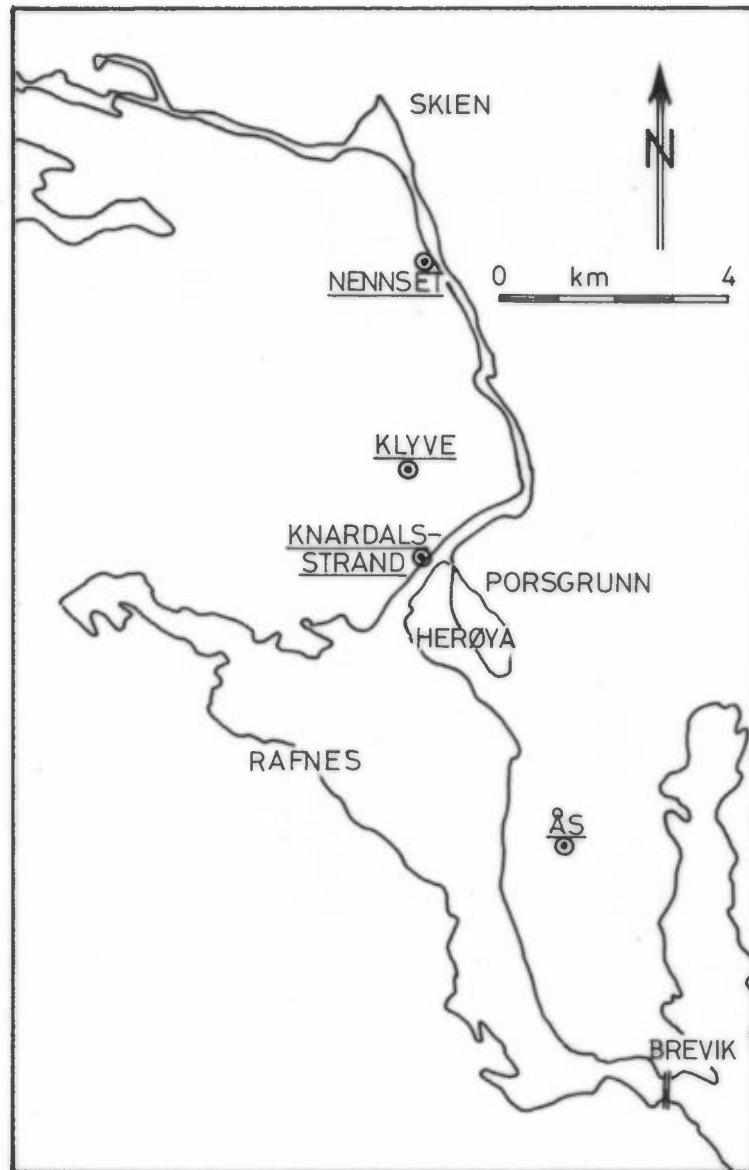
Ca 12% av døgnverdiene var altså over 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

I 1971 ble det målt døgnverdier på Ås og Klyve (se kart, figur 9). På grunnlag av døgnverdiene er det beregnet månedsmidler. For begge stasjonene lå månedsmiddelverdiene i området 20 - 80  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Den 11. - 12. januar 1971 ble det foretatt målinger kl 08 - 16 og kl 16 - 08 på Grava og Løvsjø. De to stedene ligger i 300 m avstand ca 1 km sørøst for Ås. Målingene viste svært høye konsentrasjoner:

	GRAVA	LØVSJØ
11.1 kl 08 - 16	865 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
11.1 kl 16 - 12.1 kl 08	435 "	550 "

Dette er de høyeste konsentrasjonene som er målt i distriktet.



Figur 9: Kart over målesteder for luftforurensninger.

Målingene på Ås og Klyve fortsatte i 1972 og 1973. Resultatene fra sommermånedene er gjengitt i tabell 10. De aller fleste døgnverdiene var mindre enn  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

		ÅS			KLYVE		
		Antall dager > 100 µg/m <sup>3</sup>	Største verdi µg/m <sup>3</sup>	Månedsmiddel µg/m <sup>3</sup>	Antall dager > 100 µg/m <sup>3</sup>	Største verdi µg/m <sup>3</sup>	Månedsmiddel µg/m <sup>3</sup>
April	72	1	118	28	0	50	22
Mai	72	0	66	21	0	75	33
Juni	72	0	92	24	2	113	51
Juli	72	2	147	34	0	96	35
August	72	0	53	22	0	64	25
April	73	0	83	22	0	41	16
Mai	73	1	101	19	0	98	36
Juni	73	0	90	23	1	124	40

Tabell 10: Døgnmålinger av nitrogenoksyder (regnet som NO<sub>2</sub>) på Ås og Klyve sommeren 1972 og 1973.

I 1972 ble det også foretatt måling av NO<sub>x</sub> i gatelufta i Skien. Luftinntaket var plassert ca 2,5 m over gatenivå. Resultatene kan sammenfattes slik:

Gjennomsnitt av 13 døgnprøver: ca 350 µg/m<sup>3</sup>  
 Gjennomsnitt av 8 prøver fra tidsrommet kl 10 - 15 : ca 450 µg/m<sup>3</sup>

### 5.2.2 Korttidsmålinger av nitrogenoksyder

I 1970 ble det målt halvtimesverdier på Knardalsstrand i perioden 3.6 - 20.9. Et grovt sammendrag av resultatene ga:

Antall verdier > 100 µg/m<sup>3</sup> : 255  
 Antall verdier > 300 µg/m<sup>3</sup> : 46  
 Totalt antall målinger : 2780

Ca 9% av halvtimesverdiene var altså større enn 100 µg/m<sup>3</sup>. Nå ligger Knardalsstrand relativt nær hovedutslippet av nitrogenoksyder på Herøya, avstanden er mindre enn 2 km. Da utslippshøyden er 100 m, vil de høyeste konsentrasjonene som regel være i en større avstand enn 2 km.

I 1970 ble det også foretatt et mindre antall målinger av timesverdier forskjellige steder i Skien/Porsgrunn området. Et sammendrag av resultatene ga:

Antall verdier > 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	:	40
Antall verdier > 300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	:	19
Totalt antall målinger	:	59

Høye verdier forekom langt oftere her enn på Knardalsstrand. Disse målingene ble foretatt i spesielle forurensningssituasjoner. Også i 1971 ble det foretatt et mindre antall korttidsmålinger (times- og halvtimesverdier) forskjellige steder i Skien/Porsgrunn området. Et sammendrag av resultatene ga:

Antall verdier > 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	:	12
Antall verdier > 300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	:	7
Totalt antall målinger	:	14

Også her forekom høye verdier oftere enn på Knardalsstrand. Den sistnevnte måleserien ble delvis foretatt i nærheten av områder med stor trafikk. Bidraget fra bileksos kan derfor ha spilt en viss rolle.

Høsten 1973 har det pågått måling av halvtimesverdier på Ås og Nennset. Disse målingene skal fortsette fram til februar 1974. Bearbeidingen av målingene er ikke ferdig, men noen foreløpige resultater fra perioden 21.8 - 16.10 kan gjengis. Sammendrag av resultatene viser:

ÅS

Antall verdier > 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	:	ca	160
Antall verdier > 300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	:	ca	40

NENNSET

Antall verdier > 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	:	ca	600
Antall verdier > 300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	:	ca	110
Totalt antall målinger på hvert sted var	:	ca	2600

### 5.3 Meteorologiske forhold

På grunnlag av tilgjengelige måledata vil en beskrive de meteorologiske forhold som har særlig betydning for foto-kjemisk smog, nemlig sollys, vind og stabilitet. Lys er diskutert på generelt grunnlag tidligere i rapporten. En vil nå se på forekomsten av solskinn i sommerhalvåret. Vindforholdene belyser muligheten for at røykfanene fra Herøya og Rafnes (ca 3 km avstand) skal kunne blandes. Vind- og stabilitetsforholdene vil bestemme om gassene da har konsentrasjoner høye nok til å gi en rimelig reaksjons-hastighet.

#### 5.3.1 Sollys

Solskinnstiden måles bare på noen få steder i Norge, og dessverre ingen steder i Telemark. De to nærmeste stedene der slike målinger er foretatt, er Ås (i Akershus) og Kjevik (ved Kristiansand). Det kan da synes svært tvilsomt å la noen av disse stasjonene representere Nedre Telemark. Men som en skal se, avviker de to målestedene så lite at en kan anta at de gjelder over større områder.

I Meteorologisk Institutt's årbøker (31) er solskinnstiden gitt ved "den relative solskinnstid". Denne størrelsen angir tiden med solskinn i prosent av den maksimalt mulige tid med solskinn. Tabell 11 angir relativ solskinnstid for sommermånedene på Ås og Kjevik. Tallene er middelerverdier for perioden 1961 - 1971.

Måned	Ås	Kjevik
April	43	44
Mai	43	44
Juni	54	58
Juli	48	51
August	49	50

Tabell 11: Den relative solskinnstid pr måned (%) for Ås og Kjevik (31).

Det har begge steder vært solskinn i knapt 50% av tiden. Dette skulle gi en indikasjon av solskinnstiden også for Nedre Telemark.

Tabell 11 gir solskinnstiden uavhengig av vindretningen. For studiet av fotokjemisk smog må en imidlertid se på sollyset når vindforholdene er slik at røyken fra Herøya og Rafnes kan blandes. Dette er gjort i punkt 5.3.2.

### 5.3.2 Vind

Vindforholdene i Nedre Telemark er undersøkt med henblikk på å finne sannsynligheten for at røykskyene fra utslippene på Herøya og fra Rafnes skal kunne kombineres, under forhold som kan starte fotokjemiske reaksjoner.

#### Datagrunnlag

Vindforholdene er vurdert på grunnlag av 5 års vindobservasjoner på Lakollen, 230 m.o.h., 3,5 km rett nord for Rafnes. Vinden er registrert 10 m over bakken av en kontinuerlig registrerende vindskriver av typen Woelfle. I tillegg til stasjonen Lakollen har en sommeren 1971 anvendt et nett av stasjoner (se kartskisse figur 10) (32).

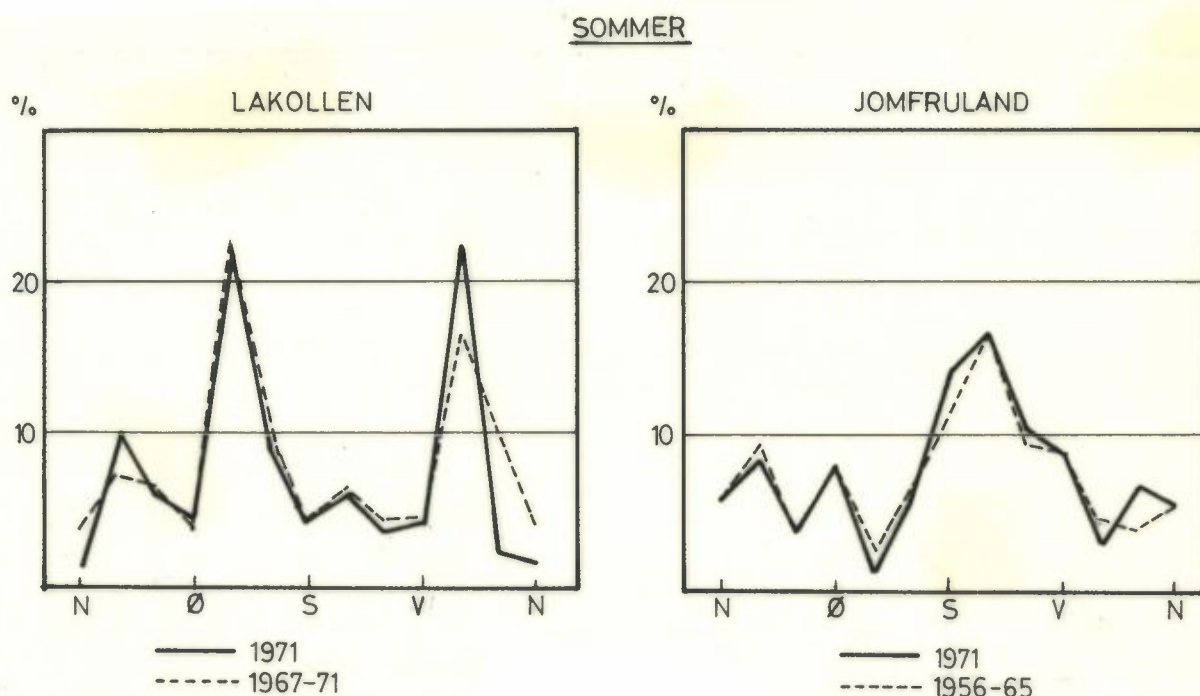
#### Representativitet

Figur 11 viser at sommeren 1971 godt representerer et typisk år når det gjelder vindforholdene i Nedre Telemark. Vindfordelingene både ved Jomfruland (33) og på Lakollen avviker sommeren 1971 lite fra gjennomsnittsfordelingen for henholdsvis 10 år og 5 år på de samme stasjonene.





Figur 10: Meteorologiske stasjoner i Nedre Telemark 1971.  
T = temperaturmålinger, V = vindmålinger.



Figur 11: Frekvens av vind (%) som funksjon av retningen, for Lakollen og Jomfruland, for sommeren 1971, og midlet over flere somre.

Transport av røyk fra ett industriområde over det andre

Røykskyene fra Rafnes og Herøya kan kombineres ved at vinden fører avgassene fra Rafnes over industriområdet på Herøya. For at røyken i det laveste 100 m sjikt over vannflaten skal transporteres fra Rafnes til Herøya, må det sannsynligvis blåse i sektoren fra sør-sørvest til vest-sørvest på Herøya.

En undersøkelse av forholdet mellom vindretningen på Lakollen og på Herøya (bilag B) viser at vindretninger fra sørvest til vest-nordvest på Lakollen kan gi de nevnte retningene på Herøya. Retningene sørvest til vest på Lakollen vil sannsynligvis gi transport av røyk fra Rafnes til Herøya. Det er noe mer usikkert hvordan vindforholdene på Rafnes er når det blåser fra vest til vest-nordvest på Lakollen.

Figur 11 viser at frekvensen av vind mellom sørvest og vest på Lakollen i sommerhalvåret er liten, ca 4%, mens sannsynligheten for vind fra vest-nordvest er større, ca 15 - 20%. Disse situasjonene er ofte forbundet med relativt frisk vind og gode spredningsforhold nær bakken.

Skydekket (og solintensiteten) under disse tilfellene kan variere sterkt, fra delvis skyet og spredte bygskyer (bak kaldfront) til klarvær (høytrykk i Nordsjøen). Det er sjelden nedbør ved de nevnte vindretningene.

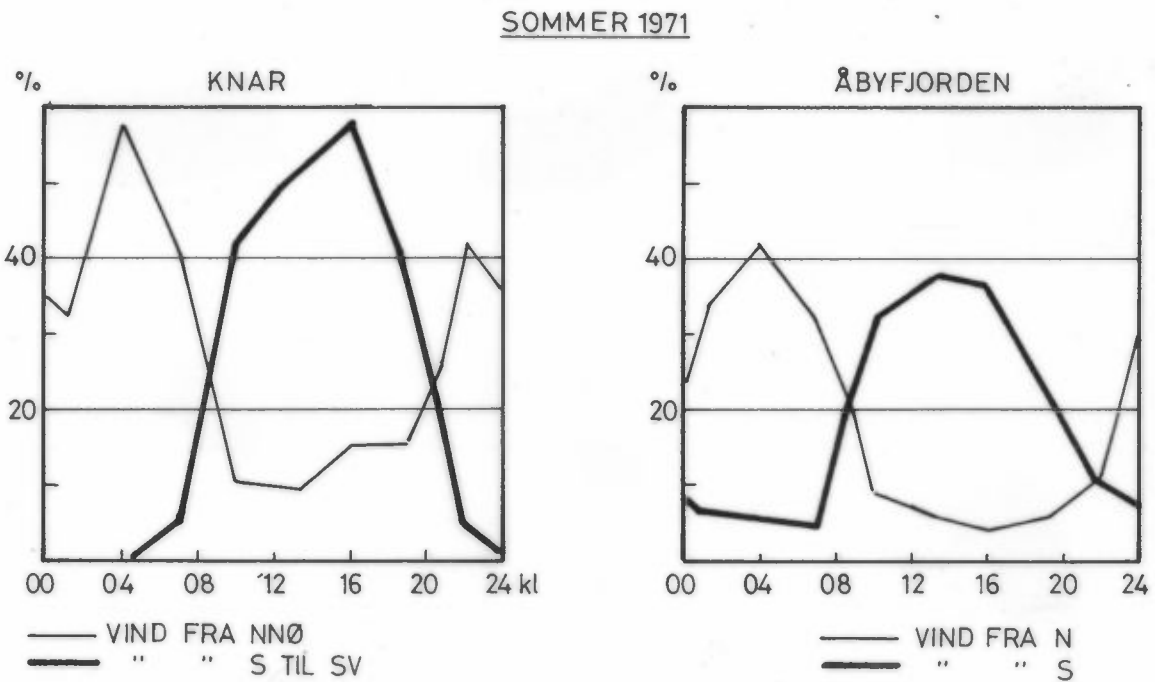
Den motsatte transportretning, fra Herøya til Rafnes-området, kan finne sted ved vinder fra øst-nordøst og øst på Lakollen. Sannsynligheten for denne transportretningen er ca 5%, og den finner sted i godvårsperioder om sommeren (34). Den opptrer oftest om natta og tidlig på morgenen, og er karakterisert ved relativt svake vinder og stabil luft. Hvis vind fra de gitte retningene forekommer om dagen, vil en sannsynligvis nær bakken ha instabil luft over land, og stabil luft over sjøflaten.

#### Land/sjøbrissituasjoner (solgangsvinder)

Land/sjøbrissituasjoner er av spesiell interesse i studiet av fotokjemisk smog, fordi disse situasjonene er drevet av de samme ytre faktorene som setter i gang fotokjemiske reaksjoner, nemlig klarvær og sterk sol. Soloppvarmingen om dagen og avkjølingen i klare netter skjer raskere over land enn over sjø. Dette setter i gang en luftstrøm mot land om dagen og fra land om natta.

Land/sjøbrisen i Nedre Telemark er undersøkt under én periode sommeren 1971. En kjenner således en del karakteristiske trekk ved dette fenomenet, men det er ønskelig med en mer omfattende undersøkelse, for å få kjennskap til en del viktige parametre som; vindforholdene idet landbrisen snur til sjøbrisen, sjøbrisens vertikale utstrekning, døgnlige vindstyrkevariasjon, stabilitetsfordelingen, osv.

Ser en på midlere vindforhold sommeren 1971, gjenspeiler land/sjøbrisen seg tydelig. I figur 12 har en tatt ut prosentvis forekomst av fralandsvind og pålandsvind ved to stasjoner rundt Frierfjorden. Knar ligger nord for fjorden (ved Herøya) og Åbyfjorden ligger sør for fjorden (se figur 10). En ser at pålandsvinden forekommer hyppigere enn fralandsvinden mellom kl 08 og kl 20 ved stasjonen Knar. Ved Åbyfjorden dominerer også pålandsvinden fra ca kl 08, men her ute varer den noe lengre om kvelden, til ca kl 22.



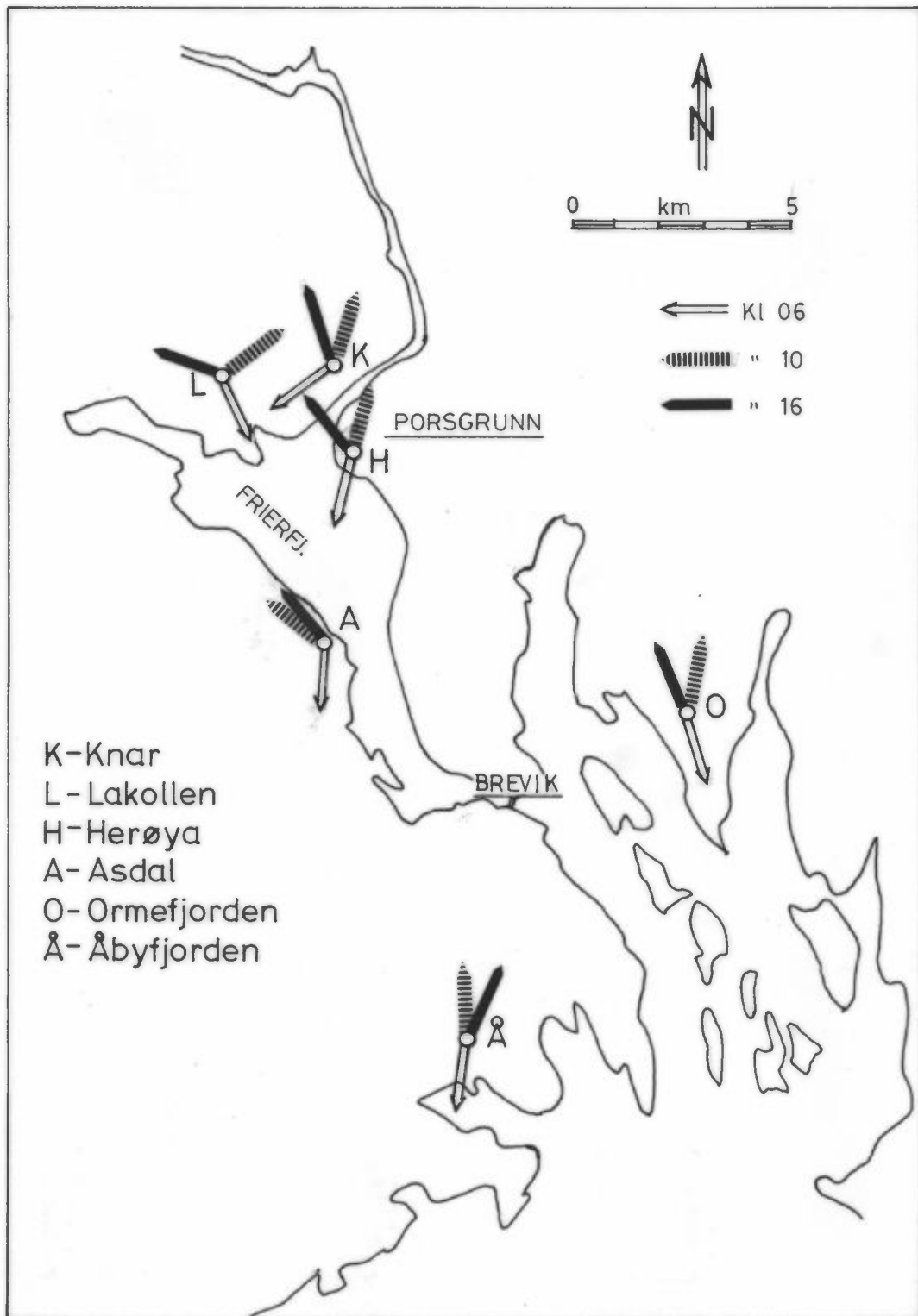
Figur 12: Frekvens (%) av pålandsvind og fralandsvind ved 2 stasjoner i Telemark sommeren 1971.

Inne ved Knar synes den karakteristiske døgnlige variasjonen å forekomme oftere enn ved Åbyfjorden.

Den døgnlige variasjonen av vindretningen under solgangsbrissituasjoner er også vist i figur 13, hvor en har plottet vindretningene ved 6 stasjoner i Nedre Telemark kl 06, 10 og 16 den 2.6 1971. Denne dagen hadde en ren land/sjøbris, i en høytrykksituasjon med klarvær og sol. Vindregistreringer fra Åbyfjorden viser at sjøbrisen der startet ca kl 0830.

Vind- og forurensningsforholdene ble registrert og fotografert fra et punkt vest for Herøya. Her stilnet vinden ca kl 0930. Rundt kl 10 satte sjøbrisen inn, og det ble notert at forurensninger fra Herøya, som var transportert ut fjorden minuttene før vinden spaknet, kom innover mot Porsgrunn igjen idet sjøbrisen satte inn.

Denne situasjonen er som nevnt, særlig viktig for undersøkelsen av muligheten for fotokjemiske reaksjoner. Det kan nemlig godt tenkes at gassutslippene fra Rafnes og Herøya kan møtes ute i Frierfjorden under den svake fra-landsvinden i morgentimene. Idet sjøbrisen setter inn, transporteres avgassene sammen innover. Dette vil skje under påvirkning av sollys.



Figur 13: Vindretninger ved tre klokkeslett den 2.6. 1971.

Frekvens av land/sjøbrissituasjoner

En har undersøkt frekvensen av land/sjøbrissituasjoner sommeren 1971. Undersøkelsen er basert på originalregistreringene fra 2 stasjoner i Nedre Telemark, samt timesmidlete data fra stasjonen Herøya. Sommeren 1971 anses for å være relativt representativ. Juni og juli måned var nær normale, mens det i august var noe mer klarvær enn normalt.

Antall dager pr måned med rene land/sjøbrissituasjoner er gitt i tabell 12.

Måned	Asdal	Åbyfjorden	Herøya	Alle 3 stasjoner samtidig
Juni	7	5	5	5
Juli	6	7	7	5
August	7	6	10	5

Tabell 12: Antall dager pr måned med "rene" land/sjøbrissituasjoner.

"Rene" land/sjøbrissituasjoner er definert ved at hele serien med landbris, sjøbris og landbris igjen om kvelden forekommer i løpet av ett døgn. Dessuten må land- og sjøbrisen ha en retning i forhold til kystlinjen som indikerer at den ikke er pålagret trykkdrevet storskala vind.

I perioden 20.5 - 1.9. 1971 forekom "rene" solgangsbrissituasjoner i ca 15% av tiden. Ser en på de situasjonene hvor en har den døgnlige vindretningsvariasjon karakteristisk for land/sjøbris, og også inkluderer de av disse situasjonene som er pålagret storskala vind av forskjellig retning, forekom slike situasjoner ca 30 - 35% av tiden.

#### 5.4 Spredningsberegninger

En har i det følgende foretatt en del enkle spredningsberegninger, for å illustrere hvilke konsentrasjoner av etylen og nitrogenoksyder en kan vente seg. Hensikten er å komme fram til omtrentlige konsentrasjonsområder, og å sammenlikne disse med de konsentrasjonene som er beskrevet i forbindelse med situasjoner med fotokjemisk smog i andre land, jfr. kapittel 4.

Det er anvendt en enkel punktkildemodell, som antar normalfordelt konsentrasjonsendring horisontalt og vertikalt vinkelrett på vindretningen (36). Den anvendte metoden er kontrollert ved spredningsberegninger utført med andre modeller. En kan for eksempel ved svak fralandsvind i morgentimene, og god blanding over Frierfjorden anta at alle utslippene blandes jevnt i en rektangulær boks. En har også anvendt en modifisert sjøbrismodell (37) på utslippene fra Herøya. Begge disse metodene ga konsentrasjoner over Frierfjorden av samme størrelsesorden som de som presenteres i rapporten. Det må undertrekes at de spredningsberegningene som er foretatt, bare kan brukes til å angi størrelsesordenen av de forskjellige konsentrasjonene.

Ut fra det som er nevnt i punkt 5.3.2, er det tre tilfeller der røyk fra Herøya og Rafnes vil kunne blandes:

1. Vind fra Rafnes mot Herøya.
2. Vind fra Herøya mot Rafnes.
3. Land/sjøbris (solgangsbris).

Som grunnlag for beregningene har en valgt de spredningsforholdene som er mest sannsynlige i de forskjellige tilfellene.

Som basis for spredningen av nitrogenoksyder har en brukt skorsteinsdata oppgitt av Norsk Hydro (29). Beregning av overhøyde er foretatt ved hjelp av standard formler, Briggs formel ved stabil atmosfære og Stümkes formel ved nøytral atmosfære (35). Utslipet av nitrogenoksyder er satt til 30 tonn NO<sub>2</sub> pr døgn.



De tre utslippene av etylen skriver seg som tidligere nevnt fra to anlegg, fra produksjon av vinylklorid og polyetylen. I spredningsberegningene har en antatt at anleggene ligger langs kysten i ca 500 m avstand. Som følge av at disse antakelsene er noe usikre, kan konsentrasjonen i de nærmeste områdene også bli noe gal. Ved avstander større enn et par km er imidlertid denne feilen sterkt redusert.

De beregnede konsentrasjonene er timesverdier, og spredningsparametrene ( $\sigma_z$  og  $\sigma_y$ ) er hentet fra (36).

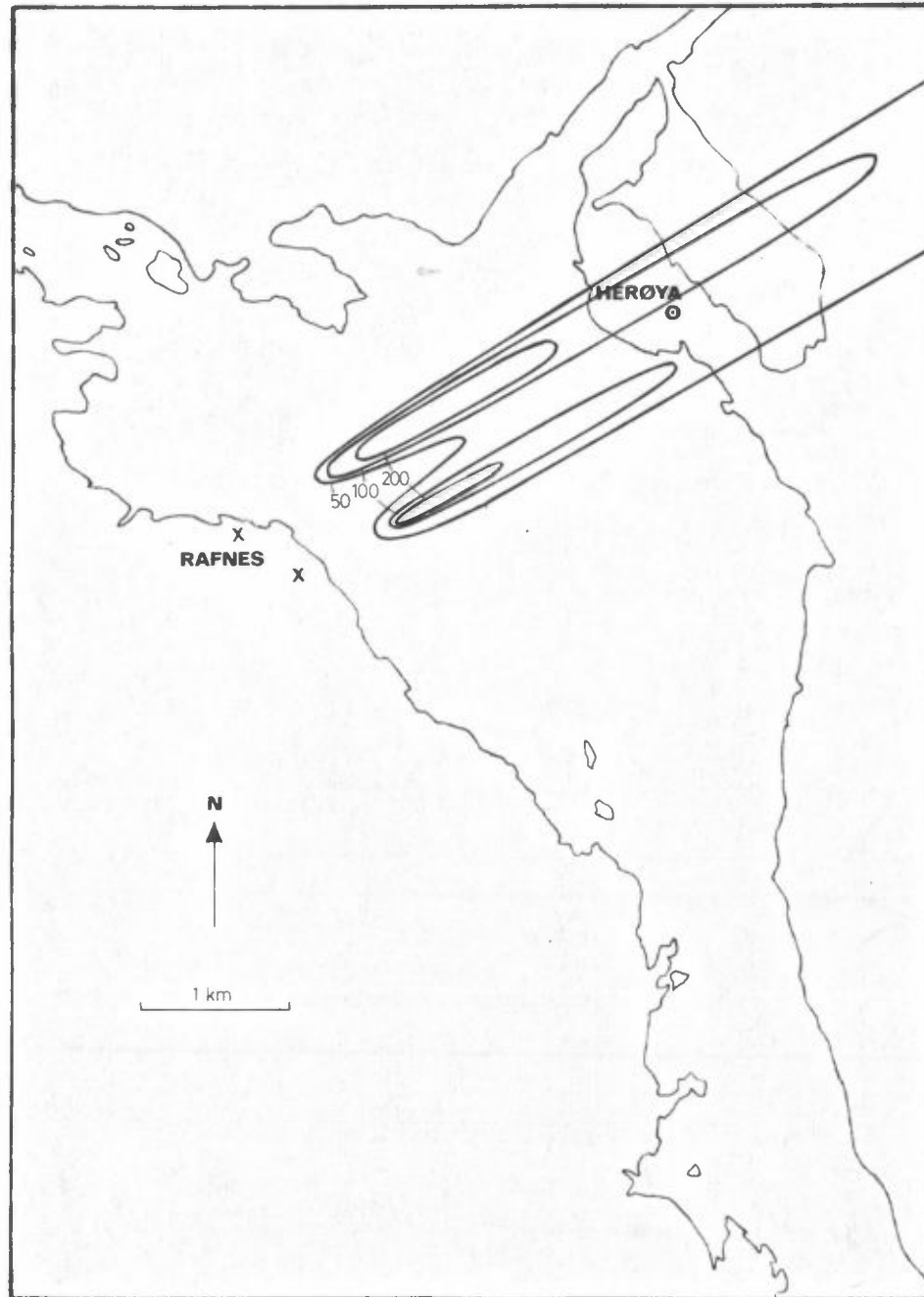
En har ikke forsøkt å beregne sannsynlige konsentrasjoner av oksydanter (oson). Dette ville kreve en detaljert kjemisk/meteorologisk modell for dannelsen av fotokjemisk smog. Å lage en slik modell har ikke vært denne oppgavens hensikt, og dessuten er slike modeller til dels svært usikre.

#### 5.4.1 Vind fra Rafnes mot Herøya

Hyppigheten av dette tilfellet er som nevnt noe usikker, den ligger antakelig et sted mellom 4 og 20%. Skydekket kan også variere sterkt, fra klarvær til halvskyet. Det antas relativt frisk vind og gode spredningsforhold. En har derfor i regne-eksemplet valgt nøytral stabilitet og vindstyrke 4 m/s.

Figur 14 viser konsentrasjonskurver av etylen i 100 m nivå. En ser at konsentrasjonene over Herøya-området er 50 - 200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Da en har antatt to utslipp av etylen fra Rafnes, får en to konsentrasjonsmaksima.

Figur 14 er tegnet slik at røyken fra Rafnes passerer rett over Herøya. Dette behøver ikke å være tilfelle. På grunn av terrenget vil vinden kunne dreie mer nordlig opp vassdraget mellom Porsgrunn og Skien. Sannsynligheten for at røyken fra Rafnes og Herøya vil kunne kombineres ved sørvestlig vind er imidlertid høy. I 100 m nivået i lé av Herøya vil konsentrasjonen av nitrogenoksyder kunne bli høy, flere milligram pr  $\text{m}^3$ , mens konsentrasjonen av etylen er relativt lav. Dersom en i disse tilfellene har sollys, vil etylen-



Figur 14: Spredning av etylen fra Rafnes ved sørvestlig vind. Nøytral atmosfære, vindstyrke 4 m/s. Konsentrasjoner i 100 m nivå ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

konsentrasjonene være bestemmende for om fotokjemiske reaksjoner kan starte og fotokjemisk smog dannes i områdene nordøst for Herøya.

#### 5.4.2 Vind fra Herøya mot Rafnes

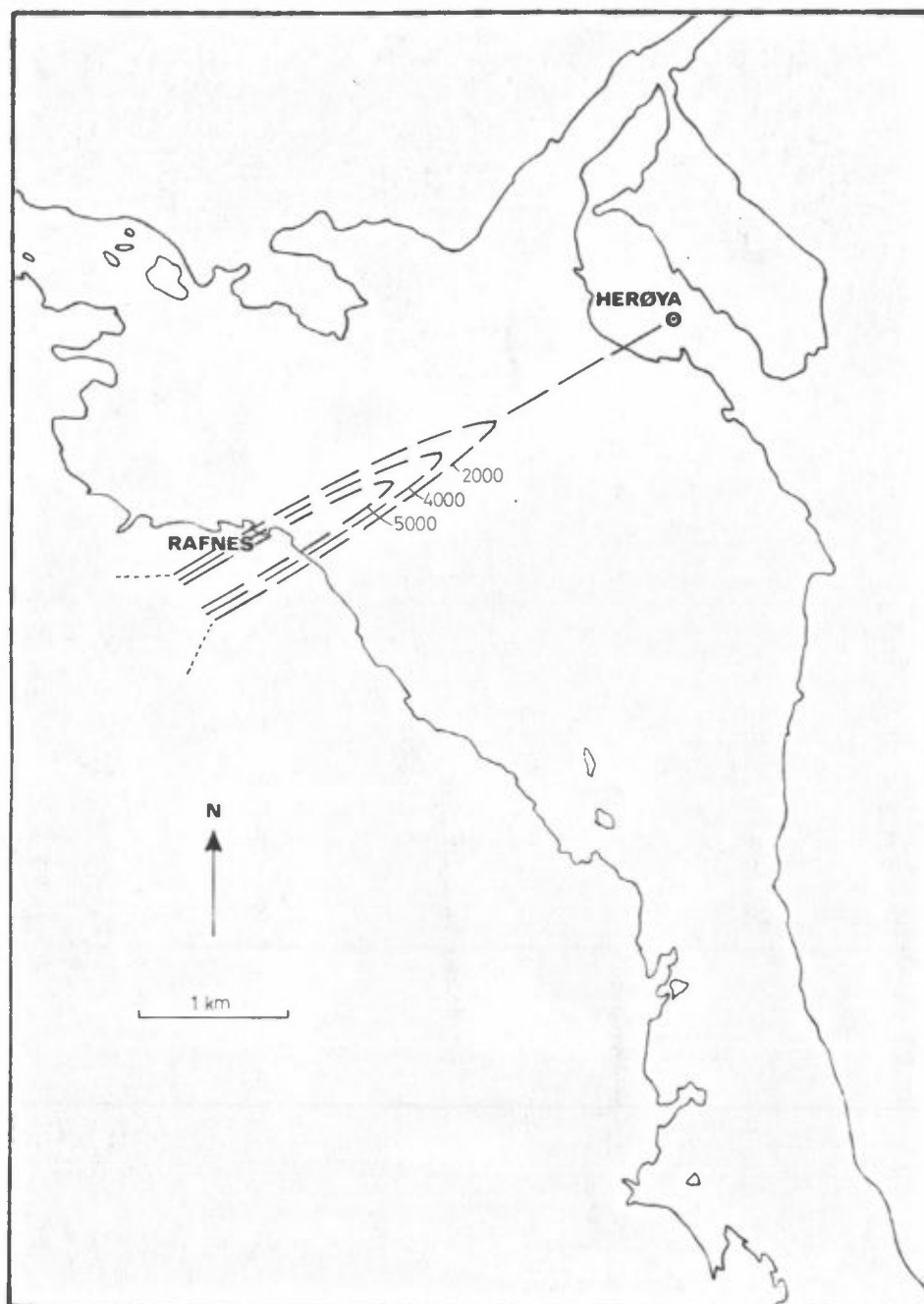
Denne vindretning forekommer ca 5% av tiden. En har som regel godvær og stabil luft om natta og i morgentimene. Senere på dagen blir lufta over land mer ustabil, mens lufta over sjøen holder seg stabil. Røyk som blåser fra land ut over sjø har en tendens til å "trekkes ned" mot vannflaten. En har i regne-eksemplet derfor valgt stabil atmosfære og vindstyrke 2 m/s, men redusert skorsteins-høyden for nitrogenoksydutslipppet til 50 m.

En har beregnet konsentrasjonen av nitrogenoksyder i 50 m nivået, som er den maksimale utslippshøyden en har antatt for etylen på Rafnes.

I figur 15 er det tegnet opp konsentrasjonskurver for nitrogrnoksyder. En ser at konsentrasjonene blir høye ved Rafnes (flere mg pr m<sup>3</sup>). Konsentrasjonsfordelingen sørvest for Rafnes er usikker fordi spredningsforholdene her endres idet røykskyen transporteres over land om dagen. I tillegg er terrenget kupert.

Konsentrasjonen av etylen i området sørvest for Rafnes vil i nærheten av kilden kunne bli relativt høy, over 1000 µg/m<sup>3</sup> (se punkt 5.4.4). De gode spredningsforholdene gjør at konsentrasjonene vil avta relativt hurtig.

På grunn av de høye konsentrasjonene er muligheten for fotokjemisk smog større i dette tilfelle enn i det foregående.



Figur 15: Spredning av nitrogenoksyder (som  $\text{NO}_2$ ) fra Herøya ved nordøstlig vind. Stabil atmosfære, vindstyrke 2 m/s. Konsentrasjoner i 50 m nivå ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

### 5.4.3 Land/sjøbris (solgangsbris)

Rene solgangsbrissituasjoner er funnet å forekomme ca 15% av tiden om sommeren. Situasjonene er i grove trekk karakterisert ved fralandsvind om natta og pålandsvind om dagen. Det er om natta og i morgentimene, før ca kl 10, at den svake fralandsvinden ut Frierfjorden kan forårsake at røyken fra Rafnes og Herøya blandes. Det konsentrasjonsbildet en har før vinden snur, vil derfor bestemme muligheten for fotokjemisk smog. De tidlige morgentimene er karakterisert ved stabil atmosfære og svak vind.

I regne-eksemplene som er vist her har en angitt de forventede konsentrasjonsnivåene av etylen og nitrogenoksyder over Frierfjorden. En har antatt en svak stabil landbris med vindstyrke 2 m/s.

En har beregnet konsentrasjonene av etylen og nitrogenoksyder for følgende nivåer over Frierfjorden: 50, 60, 75 og 100 m. Etylen vil ha høyest konsentrasjon i de lave nivåene, mens nitrogenoksyder vil ha høyest konsentrasjon i de høye nivåene. Siden atmosfæren er stabil, vil konsentrasjonene variere sterkt med høyden. Dette fremgår av figurene 16 - 19, som viser sannsynlige konsentrasjoner i de fire nivåene.

En har ikke tegnet konsentrasjonskurvene lenger enn ca 5 km fra utslippene. Som en ser av figurene 16 - 19, er det mulig at de maksimale konsentrasjonene forekommer lenger fra kildene enn 5 km ved stabil atmosfære. Usikkerheten ved beregningene øker imidlertid også når en kommer langt fra kildene.

I 50 meters høyde (figur 16) er konsentrasjonen av etylen beregnet til 1000 - 4000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  og nitrogenoksyder til 50 - 150  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

I 60 meters høyde (figur 17) har konsentrasjonen av etylen avtatt til 1000 - 2000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , mens konsentrasjonen av nitrogenoksyder har økt til 100 - 400  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

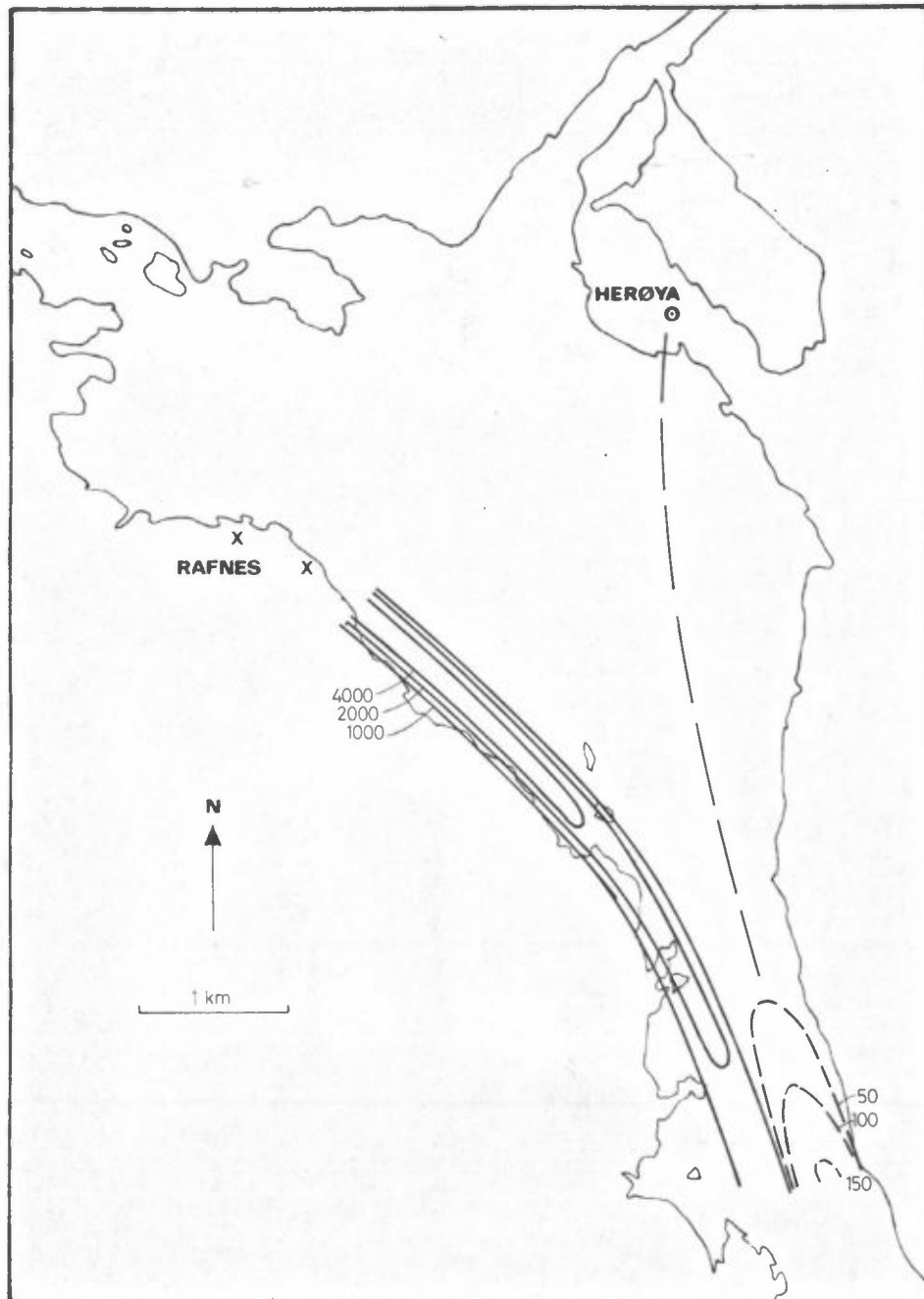
I 75 meters høyde (figur 18) har etylenkonsentrasjonen avtatt ytterligere til 100 - 700  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , mens nitrogenoksydkonsentrasjonen har økt til 200 - 1200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

I 100 meters høyde (figur 19) er etylenkonsentrasjonen lav, 50 - 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Konsentrasjonen av nitrogenoksyd har blitt svært høy, 1000 - 6000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

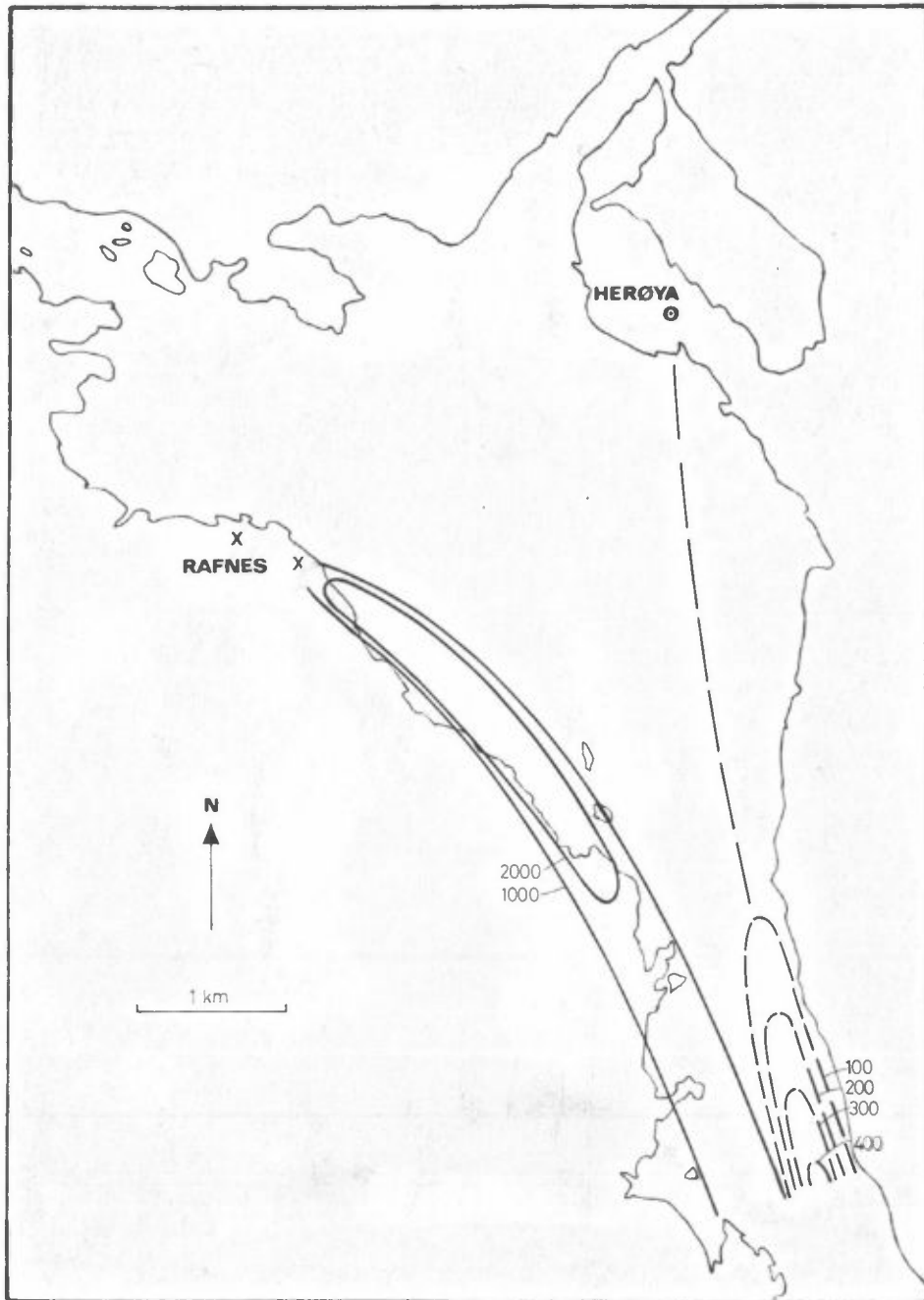
I området under 100 meters høyde kan altså de fotokjemiske reaksjonene starte. De ovennevnte konsentrasjonene er høye nok til det. En skal også merke seg at teoretisk kan de høye nitrogenoksydkonsentrasjonene i området 75 - 100 m virke slik at sollyset absorberes noe, og at hastighetskonstanten for  $\text{NO}_2$ -dissosiasjonen reduseres i nivået under 75 m, jfr. punkt 2.4.1. Hvilken virkning dette får i praksis er vanskelig å si.

Utover i morgentimene vil landbrisen bremses opp og bli langt svakere enn 2 m/s. Røykskyene vil på grunn av instabilisering av landbrisen over den relativt varmere Frierfjorden, blandes vertikalt, og en vil ikke lengere ha de skarpe konsentrasjonsgradientene som angitt på figurene. Ved vindstyrke 0,5 m/s vil middelkonsentrasjonene i en total blandet boks 2 km bred og 200 m høy fremdeles være av størrelsesorden 500  $\mu\text{g}$  etylen/ $\text{m}^3$  og 1200  $\mu\text{g}$   $\text{NO}_2$ / $\text{m}^3$ .

Da situasjonen like før sjøbrisen setter inn om formiddagen er vanskelig å modellere, har en valgt å presentere konsentrasjonene i en veldefinert landbris over Frierfjorden.

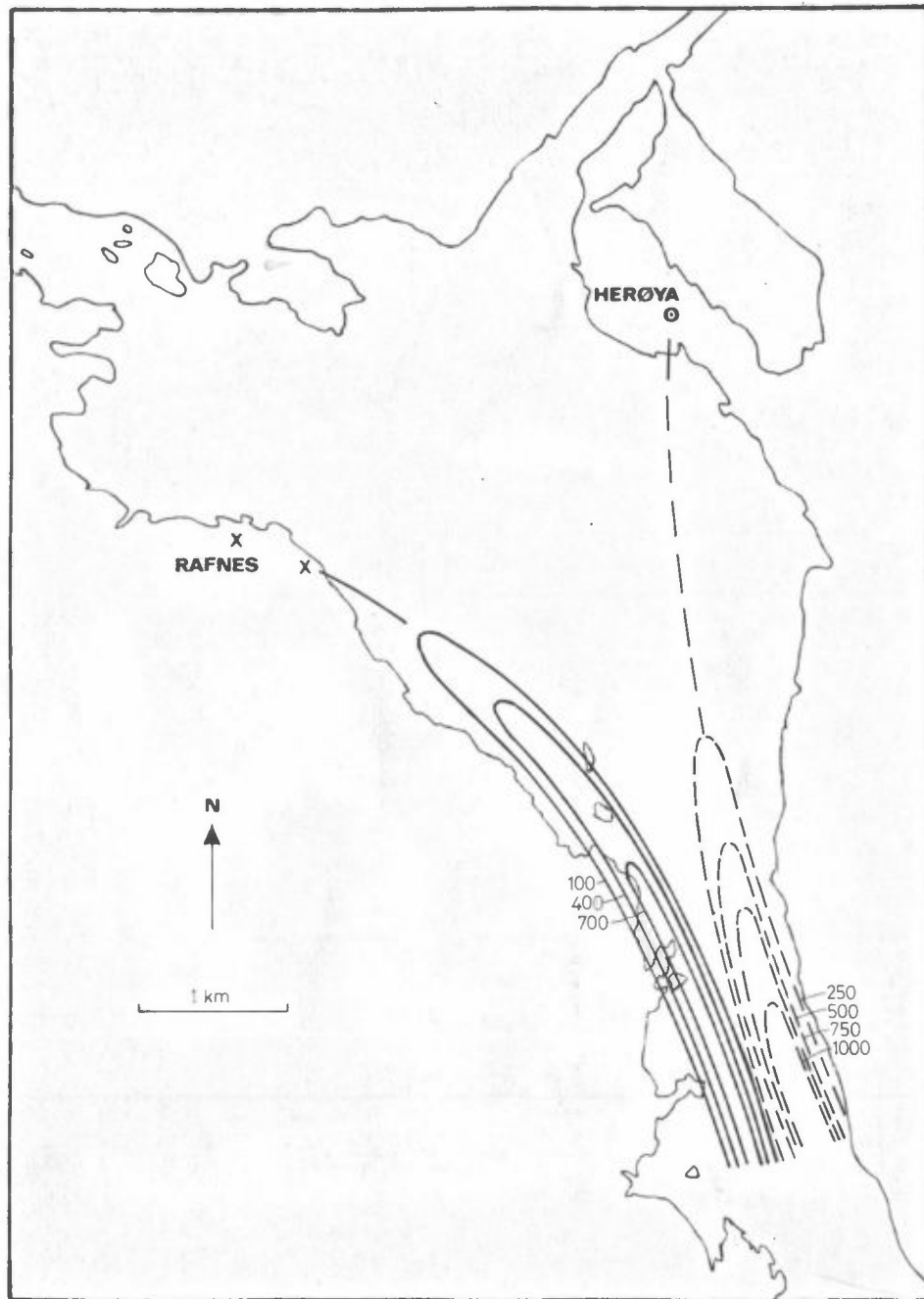


Figur 16: Spredning av etylen (hel strek) og nitrogenoksyder (stiplet strek) ved landbris. Stabil atmosfære, vindstyrke 2 m/s. Konsentrasjoner i 50 m nivå ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

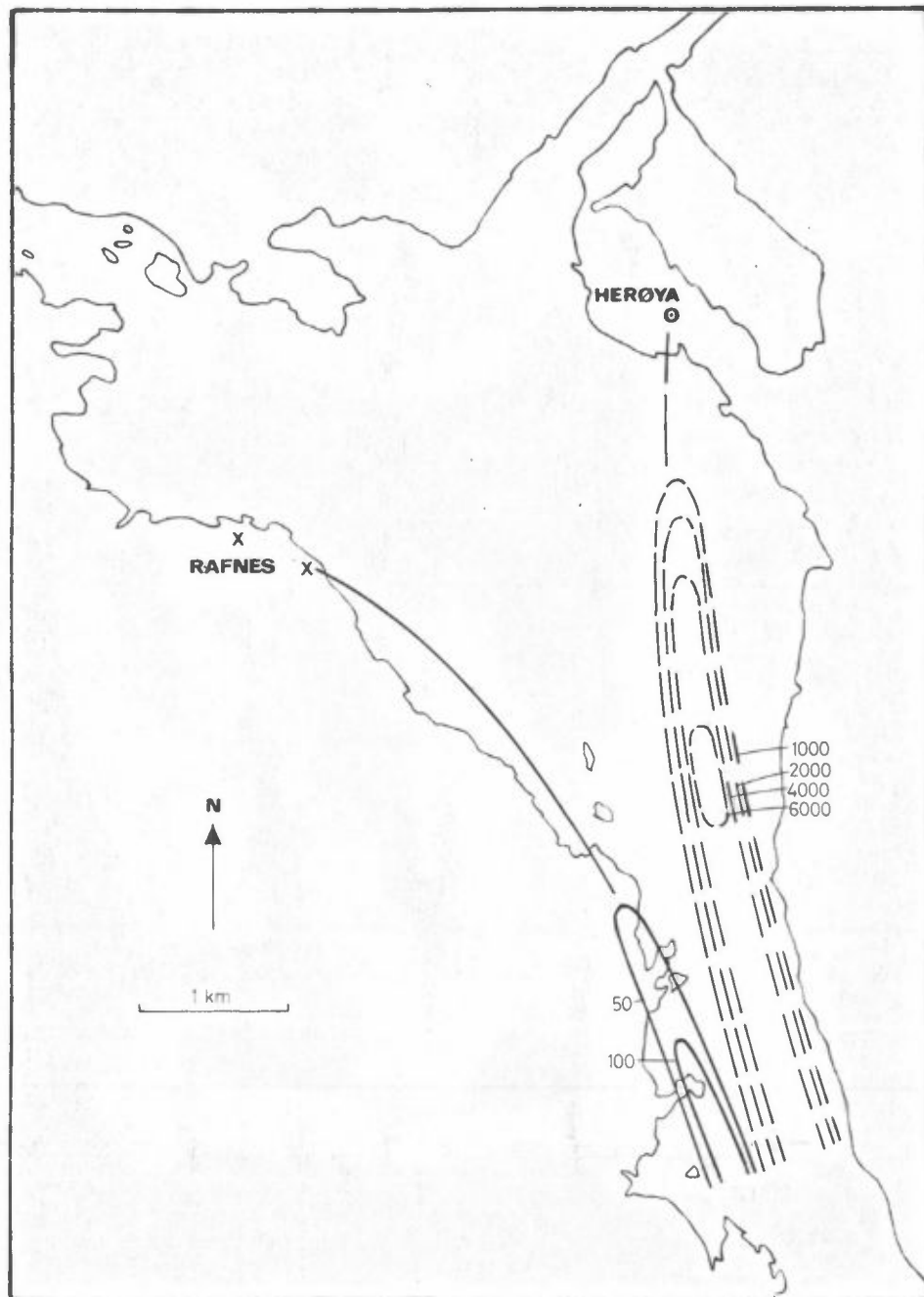


Figur 17: Spredning av etylen (hel strek) og nitrogenoksyder (stiplet strek) ved landbris. Stabil atmosfære, vindstyrke 2 m/s. Konsentrasjoner i 60 m nivå ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).





Figur 18: Spredning av etylen (hel strek) og nitrogenoksyder (stiplet strek) ved landbris. Stabil atmosfære, vindstyrke 2 m/s. Konsentrasjoner i 75 m nivå ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).



Figur 19: Spredning av nitrogenoksyder ved landbris.  
Stabil atmosfære, vindstyrke 2 m/s.  
Konsentrasjoner i 100 m nivå ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Når vinden snur om formiddagen, vil forurensningene føres tilbake inn Frierfjorden. Hvilken retning de da vil ta, avhenger av det storskala vindfeltet som er overlagret solgangsbrisen. Forurensningene kan enten føres mot Volls fjorden (Herre) eller mot Porsgrunn og opp langs Skienselva. Ut fra vindmålingene kan en ikke si hvilken retning som vil få størst hyppighet. Det er imidlertid observert at forurensningene ofte kan føres mot Porsgrunn i slike tilfeller.

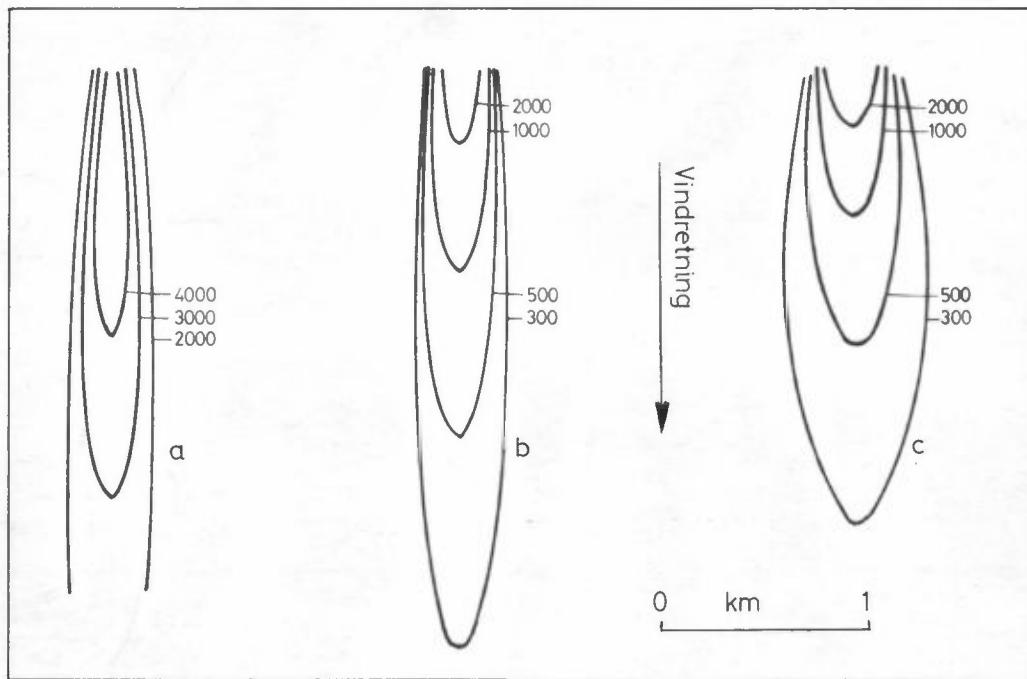
Når sjøbrisen kommer godt i gang senere på dagen, vil vindretningen være sør eller sørøst. Da vil muligheten for at røykskyene skal kunne kombineres være liten. Det vil derfor være perioden fra ca kl 08 til ca kl 12 at en kan få fotokjemisk smog i forbindelse med solgangsbris.

#### 5.4.4 Spredning av etylen

I punkt 3.3 ble det nevnt at det finnes spesielle normer for etylen enkelte steder. Dette refererer seg til mulige skadevirkninger av etylen på vegetasjon. Det kan derfor ha interesse å beregne spredningen av etylen fra Rafnes, uten tanke på fotokjemiske reaksjoner. I figur 20 er det vist eksempler på spredning av etylen for tre forskjellige atmosfæriske forhold, beregnet slik at vinden blåser langs akse mellom de to etylen-kildene.

- a) Stabil atmosfære, vindstyrke 2 m/s
- b) Nøytral " , " 4 "
- c) Ustabil " , " 1 "

De beregnede konsentrasjoner er i bakkenivå. En får høye konsentrasjoner i vindretningen inntil 2 - 3 km fra kilden. Konsentrasjonene er i størrelsesorden milligram. Dette stemmer med det som er målt i Stenungsund i Sverige, jfr. punkt 4.4. En kan ikke utelukke at områdene innenfor en radius på minst 2-3 km fra Rafnes kan få konsentrasjoner av etylen som kan gi vegetasjonsskader. En detaljert beregning av mulige etylenimmisjoner i områdene omkring Rafnes, er imidlertid utenfor denne oppgavens ramme.



Figur 20: Spredning av etylen. Konsentrasjoner i bakkenivå.

- a) Stabil atmosfære, vindstyrke 2 m/s.
- b) Nøytral " ; " 4 " .
- c) Ustabil " ; " 1 " .

## 6 DISKUSJON

Denne rapporten bygger på opplysninger om Rafnes-utbyggingen som en hadde ved årsskiftet 1973/74. Dersom nye opplysninger kommer til, vil muligens innholdet i rapporten måtte forandres.

En viktig opplysning som mangler, er antatt utslipp av nitrogenoksyder fra Rafnes. Forbrenning av olje eller gass medfører dannelse av nitrogenoksyder. Hvis en kjenner det totale energibehov og den type brennstoff en skal bruke, lar utslippet av nitrogenoksyder seg beregne med rimelig nøyaktighet (26).

Det er klart at hvis dette utslippet blir av en viss størrelse, vil muligheten for dannelse av fotokjemisk smog øke. Flere vindretninger enn de som tidligere er angitt, vil da komme i betraktning. Når grunnlaget for å anslå utslippet av nitrogenoksyder fra Rafnes er til stede, bør en slik vurdering foretas.

De målingene av nitrogenoksyder som gjengis i punkt 5.2 er delvis fra perioder da utslippet av nitrogenoksyder fra Herøya var større enn det er i dag.

Det er foretatt en del enkle spredningsberegninger for å indikere hvilke konsentrasjonsnivå en kan vente for de enkelte stoffene som kan inngå i fotokjemiske reaksjoner. I rapporten har en presentert en del resultater basert på en enkel punktkildemodell. Andre modeller er anvendt for å teste metoden. En enkel boksmodell for svak fralandsvind, og en modifisert sjøbrismodell ga konsentrasjoner av etylen og nitrogenoksyder av samme størrelsesorden som de som er gjengitt i denne rapporten.

I tilfellet med sørvestlig vind (fra Rafnes mot Herøya, tilfelle 1) vil etylen være den begrensende faktor for dannelse av fotokjemisk smog, fordi en er lengst fra etylen-kilden idet røyken fra de to områdene blandes.

I tilfellet med nordøstlig vind (fra Herøya mot Rafnes, tilfelle 2) blir forholdet motsatt. Da vil de utsatte områdene befinne seg lenger fra utslippet av nitrogenoksyder enn fra utslippet av etylen, slik at nitrogenoksyder blir den begrensende faktor.

I tilfelle med solgangsbris (tilfelle 3) er forholdet noe mer komplisert. Det er sannsynlig at etylen vil være den begrensende faktor, ettersom utslippene av nitrogenoksyder totalt er større enn utslippene av etylen.

Den reduksjon av utslippene av nitrogenoksyder som er planlagt sommeren 1974, vilderfor få virkning for tilfelle 2 ovenfor, men liten virkning for tilfelle 1 og 3. En reduksjon av utslippene av etylen vil få virkning for tilfelle 1 og 3, men liten virkning for tilfelle 2.

I spredningsberegningene har en ikke tatt hensyn til de andre utslippene av nitrogenoksyder i området. Som nevnt er antallet slike kilder relativt stort. De største enkeltbidragene er Herøya (ekskl. salpetersyreproduksjon) med 11,6 tonn/døgn og Dalen med 3,4 tonn/døgn. Disse vil svekke virkningen av en utslippsreduksjon fra salpetersyreproduksjonen.

Hvor mye utslippet av etylen må reduseres for at en ikke skal risikere fotokjemisk smog, er vanskelig å si. Hvis den amerikanske normen for hydrokarboner (jfr. punkt 3.3) er oppfylt i de kritiske periodene på døgnet, vil sannsynligvis muligheten for fotokjemisk smog være minimal.

Eksemplene på fotokjemisk smog fra andre land er hentet fra steder der de totale utslipp er langt større enn de som en venter i Nedre Telemark. På grunn av topografiske forhold er også den luftresipienten forurensningene spres i, langt større. Av denne årsak må en også regne med at i Nedre Telemark vil eventuelle smogproblemer bli av lokal karakter, begrenset til områdene omkring Frierfjorden, mens en f eks i Nederland har problemer over store områder.

Sjansen for fotokjemisk smog vil være størst ved svak vind. Dette gjør at solgangsbris-situasjonen og tilfeller med nordøstlig vind kan være mer kritiske enn tilfellene med sørvestlig vind. I sistnevnte tilfeller er vindstyrken større og spredningsforholdene bedre.

Dannelseshastigheten for fotokjemisk smog er avhengig av andre stoffer, og karbonmonoksyd og klor kan bidra til å øke denne.

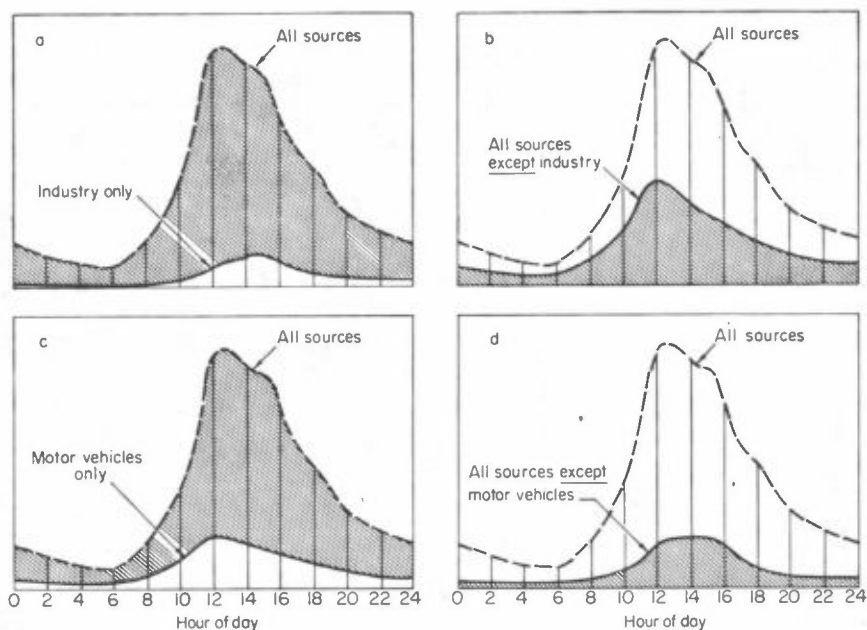
Den planlagte reduksjonen av utslippene av nitrogenoksyder fra salpetersyreproduksjonen på Herøya vil som nevnt også medføre at andelen av  $\text{NO}_2$  reduseres fra 28 vol % til 16 vol %. Som nevnt i punkt 2.2 har en slik endring liten innvirkning på den totale mengde oksydanter, men den kan gi noe lenger reaksjonstid. På bakgrunn av eksemplet som er nevnt i punkt 2.2 (fra Leighton (5)) er det grunn til å tro at den planlagte reduksjonen vil øke reaksjonstiden med mindre enn 10 - 15 minutter.

Svoveldioksyd bidrar til å redusere maksimal oksydantkonsentrasjon. Dette kan skje i Nedre Telemark idet korttidsverdier av  $\text{SO}_2$  kan tenkes å komme opp i noen hundre  $\mu\text{g pr m}^3$

i de høydene der fotokjemisk smog kan dannes. Imidlertid gjør tilstedeværelsen av ammoniakk at  $\text{SO}_2$  oksyderes raskt. En kan derfor i stedet få et aerosolproblem. Dette vil kunne gjøre seg merkbart gjeldende, da en allerede i dag har nedsatt sikt i området i perioder med høy forurensning.

Vegetasjonen rundt Frierfjorden er for en stor del barskog. Bidraget av hydrokarboner fra barskog kan bevirke at en på forhånd befinner seg nærmere en eventuell "terskelverdi", slik at fotokjemiske reaksjoner starter ved lavere etylenkonsentrasjoner enn ellers.

Når en vurderer fotokjemisk smog og bidraget fra ulike kilder som industri, biltrafikk etc, kan en ikke undersøke bidraget fra hver kategori og summere disse. En kan få en "multiplikativ effekt" slik at sluttvirkningen blir større enn bidragene hver for seg skulle tilsi. Dette er illustrert teoretisk av Stern (2), der en simuleringsmodell er nyttet til å se på bidragene fra ulike kilder, som vist i figur 21.



Figur 21: Bidrag fra industri (blant annet petrokjemisk industri) og fra biler til ozonkonsentrasjonen på California Institute of Technology, beregnet på grunnlag av en modell for fotokjemisk smog (2).



Teoretisk kan utslippene fra byene Skien og Porsgrunn (trafikk) og fra andre mindre kilder i området derfor få betydning, selv om de alene ikke er store nok til å være årsak til fotokjemisk smog.

De spredningsberegningene for etylen som er foretatt, indikerer at en kan få bakkekonsentrasjoner av samme størrelsesorden som de som er målt i Stenungsund. Som nevnt ligger disse konsentrasjonene høyt over amerikanske normer for etylen. Disse normene refererer seg til mulige planteskader (18). Selv om det ikke foreligger rapporter om vegetasjonsskader fra Stenungsund, er dette et punkt som bør undersøkes nærmere.

## 7 KONKLUSJON

En har drøftet muligheten for dannelse av fotokjemisk smog i Nedre Telemark som følge av eventuell blanding av røyk fra Herøya og Rafnes under innvirkning av sollys. En konkluderer med at denne muligheten er til stede.

Solstrålingen i området er undersøkt og sammenliknet med andre land der fotokjemisk smog har forekommet. I månedene mai, juni og juli er strålingen i Nedre Telemark sterk nok til å sette igang fotokjemiske reaksjoner i tidsrommet ca kl 08 - 16. Også månedene april og august kommer i betraktning, men i kortere tid på dagen, ca kl 10 - 14.

De målinger av nitrogenoksyder som er foretatt de siste årene, viser at konsentrasjonen av nitrogenoksyder i perioder er av den størrelsesorden som, sammen med hydrokarbøner, har gitt opphav til fotokjemisk smog andre steder.

Tre vindsituasjoner peker seg ut:

1. Sørvestlig vind.
2. Nordøstlig vind.
3. Solgangsbris.

Tilfelle 1 forekommer mellom 4 og 20% av tiden om sommeren (hyppigheten er noe usikker). Skydekket kan variere noe, og sannsynligheten for solskinn må karakteriseres som middels. Ved denne vindretningen er vinden vanligvis frisk og spredningsforholdene relativt gode. De stedene som kan være utsatte, er områdene nordøst for Herøya.

Tilfelle 2 forekommer i ca 5% av tiden om sommeren. Sannsynligheten for solskinn må karakteriseres som relativt stor. Vinden er oftest svakere enn i tilfelle 1 og spredningsforholdene noe dårligere. De utsatte områdene ligger sørvest for Rafnes.

Her er terrenget relativt kupert, og blandingen av etylen og nitrogenoksyder vil være effektiv om dagen. Konsentrasjonene vil avta relativt hurtig med avstanden fra Rafnes.

Antall dager pr måned med ren solgangsbris, tilfelle 3, er anslått til 5 (ca 15% av tiden om sommeren). I tillegg har en tilfeller der solgangsbrisen er overlagret stor-skala vind. Sannsynligheten for solskinn er meget stor. I motsetning til tilfelle 1 og 2 er den kritiske perioden en begrenset del av dagen, fra ca kl 08 til ca kl 12. I løpet av denne perioden snur vinden fra fralandsvind til pålandsvind. Røyk fra Rafnes og Herøya kan derfor først møtes i Frierfjorden og deretter føres mot land igjen, enten mot Herre og Vollsfjorden eller mot Porsgrunn og opp langs Skienselva. Etter ca kl 12 blåser det oftest friskt fra omkring sør eller sørøst, og røyken fra de to områdene vil sannsynligvis ikke blandes.

Av de tre diskuterte tilfellene er tilfelle 1 det minst kritiske og tilfelle 3 det mest kritiske.

De spredningsberegninger som er foretatt, indikerer at både nitrogenoksyder og hydrokarboner kan foreligge i konsentrasjoner høye nok til å gi fotokjemisk smog. En beregnet reduksjon i utslippet av nitrogenoksyder på Herøya fra 9 tonn N pr døgn til 6 tonn N pr døgn, vil være en forbedring, men ikke ha avgjørende betydning for spørsmålet om fotokjemisk smog. Reduksjonen vil få betydning for tilfelle 2 ovenfor, men liten virkning for tilfelle 1 og 3. En reduksjon av etylenutslippet vil få virkning for tilfelle 1 og 3, men liten virkning for tilfelle 2.

Det er ønskelig å undersøke solgangsbrisen i området nærmere med mer detaljerte målinger enn det som har vært gjort før.

I vurderingene har en ikke tatt hensyn til utslipp av nitrogenoksyder på Rafnes, da størrelsen av dette ikke har vært kjent. Utslipp av nitrogenoksyder herfra kan øke sannsynligheten for dannelse av fotokjemisk smog.

7 LITTERATURLISTE

- (1) OECD-rapport NR/ENV/73.10  
AIR MANAGEMENT SECTOR GROUP  
Exploratory Meeting on Oxidants  
and their Precursors in the  
Atmosphere. Paris 22.2.1973.
- (2) Stern, A C Air Pollution Vol I.  
Academic Press, New York 1968.
- (3) Stephens, E R Hydrocarbon Reactivities and  
Nitric Acid Conversion. Fra  
Chemical Reactions in Urban At-  
mospheres (red. C.S. Tuesday),  
American Elsevier, New York 1971,  
s 45-59.
- (4) Hecht, T A, Validation of a Generalized  
Seinfeld, J H Mechanism for Photochemical Smog.  
Env. Sci. & Technol., Jan. 1972,  
vol 6 (1972) nr 1, s 47-57.
- (5) Leighton, P A Photochemistry of Air Pollution.  
Academic Press, New York 1961.
- (6) Khan, A U, Singlet oxygen in the Environmental  
Pitts, J N, Sciences. Env. Sci. & Technol.,  
Smith, E B vol 1 (1967) nr 8, s 656-657.
- (7) Altshuller, A P, Photochemical Aspects of Air Poll.:  
Bufalini, J J A Review. Env. Sci. & Technol.,  
vol 5 (1971) nr 1, s 39-64.
- (8) Glasson, W A, Hydrocarbon Reactivities in the  
Tuesday, C S Atmospheric Photooxidation of  
Nitric Oxide. Env. Sci. & Technol.,  
vol 4, (1970) nr 11, s 916-924.

- (9) Isaksen, I Diurnal variations of atmospheric constituents in an oxygen-nitrogen-carbon atmospheric model, and the role of minor neutral constituents on the chemistry of the lower ionosphere. Doktoravhandling. Institutt for Geofysikk, Universitetet i Oslo 1973.
- (10) Isaksen, I Universitetet i Oslo. Privat meddelelse.
- (11) Haagen-Smit, A J Photochemistry and smog. J. Air Poll. Contr. Ass., vol 13 (1963) nr 9, s 444-446 og 454.
- (12) Wilson, W E,  
Levy, A,  
Wimmer, D B A Study of Sulfur Dioxide in Photochemical Smog. II. Effect of Sulfur Dioxide on Oxidant Formation in Photochemical Smog. J. Air Poll. Contr. Ass., vol 22 (1972) nr 1, s 27-32.
- (13) Miller, D F,  
Levy, A Aerosol Formation in Photochemical Smog: V. The Effect of Humidity and Small Particles. Proceedings of the Third International Clean Air Congress, Düsseldorf 1973, s C 121-124.
- (14) van Ham, J  
Nieboer, H Irradiation of Outdoor Air: The Effect of Changing Emission Quantities on Photochemical Smog Formation. Proceedings of the Third International Clean Air Congress, Düsseldorf 1973, s C 102-105.
- (15) Groblicki, P J,  
Nebel, G J The Photochemical Formation of Aerosols in Urban Atmospheres. Fra Chemical Reactions in Urban Atmospheres. (red. C.S. Tuesday), American Elsevier, New York 1971, s 241-267.

- (16) Air Quality Criteria for Photochemical Oxidants. National Air Pollution Control Administration Publication No. AP-63. Washington D.C. 1970.
- (17) Air Quality Criteria for Hydrocarbons. National Air Pollution Control Administration Publication. No. AP-64, Washington D.C. 1970.
- (18) Preliminary Air Pollution Survey of Ethylene. National Air Pollution Control Administration Publication No. APTD 69-35, Raleigh 1969.
- (19) Environmental Protection Agency Sets National Air Quality Standards. J. Air Poll. Contr. Ass., vol 21 (1971) nr 6, s 352-353.
- (20) OECD-rapport NR/ENV/72.62. AIR MANAGEMENT SECTOR GROUP. Special Working Party Session held in Japan 20-29 September 1972. Paris 18.12.1972.
- (21) Guicherit, R Photochemical Smog Formation in the Netherlands. Proceedings of the Third International Clean Air Congress, Düsseldorf 1973, s C 98-101.
- (22) Strømsøe, S Grenser for fotokjemiske oksydanter, hydrokarboner, nitrogenoksyder, karbonmonoksyd, klor, hydrogenklorid, fluor, ammoniakk, klorerte hydrokarboner. NILU Teknisk notat nr 36/72, august 1972.
- (23) Analyse van de smogsituatie in de Randstad Holland. Werkrapport G500. Instituut voor Gezondheidstechniek, Delft 1971.

- (24) Granat, L  
Rohde, H A Study of Fallout by Precipitation around an Oil-fired Power Plant. Atm. Env., vol 7 (1973) nr 8, s 781-792.
- (25) Grennfelt, P Institut för Vatten- och Luftvårdsforskning, Göteborg. Privat meddelelse.
- (26) Miljövårdsproblem vid petroleumindustri. Statens Naturvårdsverk, publikasjon 1972:12, Sverige, Bilag 2, s 3.
- (27) Luftforurensninger i Porsgrunn/Skien distriktet. Rapport fra Utvalget for Herøyaområdet. Porsgrunn 1965.
- (28) Stige, L Kontrollaboratoriet for Luftforurensninger i Nedre Telemark. Årsrapporter 1969, 1970, 1971 og 1972.
- (29) Oppgaver fra Norsk Hydro a.s.
- (30) Grønskei, K E,  
Schjoldager, J,  
Stige, L Plan for undersøkelse av luftforurensningene i Nedre Telemark i perioden 1.7.1973 - 30.6.1974. NILU Teknisk notat nr 56/73, juni 1973.
- (31) Meteorologisk Institutt's årbøker 1961-1971.
- (32) Dovland, H,  
Sivertsen, B Meteorologiske observasjoner fra Nedre Telemark i perioden 1.12.1970 - 29.2.1972. NILU Teknisk notat nr 42/72, oktober 1972.
- (33) Werner Johannessen, T,  
Håland, L Standard normals 1931-1960 of monthly wind summaries for Norway. Meteorologisk Institutt, Oslo 1969.

- (34) Moene, A Meteorologisk Institutt. Vindretninger og værstsitasjoner i Telemark. Privat meddelelse.
- (35) Briggs, G A Plume Rise. U.S. Atomic Energy Commission, Oak Ridge 1969.
- (36) Recommended Guide for the Prediction of the Dispersion of Airborne Effluents. Am. Soc. of Mech. Engrs. New York 1968.
- (37) Van der Hoven, I Atmospheric Transport and Diffusion at Coastal Sites. Nuclear Safety, vol. 8 (1967) nr 5, s. 490 - 499. ✓



BILAG A

FORSLAG TIL REAKSJONSMEKANISMER FOR FOTOKJEMISK SMOG  
(fra Stern (2))

A SUGGESTED PHOTOOXIDATION MECHANISM INVOLVING  
HYDROGEN ABSTRACTION BY OXYGEN ATOMS<sup>a</sup>

Inorganic

1.  $\text{NO}_2 + h\nu = \text{NO} + \text{O}$
2.  $\text{O} + \text{O}_2 = \text{O}_3$
3.  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$
4.  $\text{O}_3 + \text{NO} = \text{O}_2 + \text{NO}_2$
5.  $\text{O}_3 + 2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2$
6.  $\text{O} + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) = 2\text{HO}\cdot$

Generation of organic free radicals

7.  $\text{O}_3 + \text{olefins} = \text{products}$
8.  $\text{O} + \text{RH} = \text{R}\cdot + \text{OH}\cdot$
9.  $\text{OH}\cdot + \text{RH} = \text{R}\cdot + \text{H}_2\text{O}$

Organic chain reactions

10.  $\text{R}\cdot + \text{O}_2 = \text{RO}_2\cdot$
11.  $\text{RO}_2\cdot + \text{O}_2 = \text{RO}\cdot + \text{O}_3$
12.  $\text{RO}\cdot + \text{RH} = \text{ROH} + \text{R}\cdot$
13.  $\text{RO}_2\cdot + \text{RH} = \text{ROOH} + \text{R}\cdot$
14.  $2\text{RO}_2\cdot = 2\text{RO}\cdot + \text{O}_2$

Consumption of organic free radicals

15.  $2\text{RO}\cdot = \text{aldehyde} + \text{alcohol}$
16.  $\text{RO}\cdot + \text{NO} = \text{RONO}$
17.  $\text{RO}_2\cdot + \text{NO} = \text{RO}_2\text{NO}$   
 $= \text{RO}\cdot + \text{NO}_2$

<sup>a</sup> Salzman (36).

A SUGGESTED PHOTOOXIDATION MECHANISM INVOLVING REACTION  
OF OXYGEN ATOMS WITH OLEFINS<sup>a</sup>

1.  $\text{NO}_2 + h\nu = \text{NO} + \text{O}$
2.  $\text{O}_2 + \text{O} + \text{M} = \text{O}_3 + \text{M}$
3.  $\text{O}_3 + \text{NO} = \text{O}_2 + \text{NO}_2$
4.  $\text{O} + \text{C}_4\text{H}_8 = \text{CH}_3\cdot + \text{C}_3\text{H}_5\text{O}\cdot$
5.  $\text{CH}_3\cdot + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O}_2\cdot$
6.  $\text{CH}_3\text{OO}\cdot + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{O}_3$
7.  $\text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{NO} = \text{CH}_3\text{ONO}$
8.  $\text{CH}_3\text{ONO} + h\nu = \text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{NO}$
9.  $\text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{CO} + \text{HOO}\cdot$
10.  $\text{HOO}\cdot + \text{C}_4\text{H}_8 = \text{H}_2\text{CO} + (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{H}\cdot$
11.  $\text{H}\cdot + \text{O}_2 = \text{HO}_2\cdot$
12.  $\text{HOO}\cdot + \text{NO} = \text{OH}\cdot + \text{NO}_2$
13.  $\text{OH}\cdot + \text{C}_4\text{H}_8 = (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{CH}_3\cdot$
14.  $2\text{HOO}\cdot = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$
15.  $2\text{OH}\cdot = \text{H}_2 + \text{O}_2$

<sup>a</sup> Leighton (67).

A SUGGESTED PHOTOOXIDATION MECHANISM INVOLVING  
BRANCHING CHAINS<sup>a</sup>

1.  $\text{NO}_2 + h\nu = \text{NO} + \text{O}$
2.  $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{O}_3 + \text{M}$
3.  $\text{O}_3 + \text{NO} = \text{NO}_2 + \text{O}_2$
4.  $\text{Ol}^b + \text{O} = \text{OIO}^*$
5.  $\text{OIO}^* + \text{O}_2 = \text{OIO}_3^*$
6.  $\text{Ol} + \text{O}_3 = \text{OIO}_3^*$
7.  $\text{OIO}_3^* = \text{Aldehyde} + \text{RO}\cdot + \text{RCO}\cdot$
8.  $\text{RO}\cdot + \text{O}_2 + \text{NO} = \text{RO}_2\cdot + \text{NO}_2$
9.  $\text{RCO}\cdot + \text{O}_2 = \text{RCO}_3\cdot$
10.  $\text{RCO}_3\cdot + \text{NO} = \text{RCO}_2\cdot + \text{NO}_2$
11.  $\text{RO}_2\cdot + \text{NO} = \text{RO}\cdot + \text{NO}_2$
12.  $\text{RCO}_2\cdot + \text{NO} = \text{RCO}\cdot + \text{NO}_2$
13.  $\text{Ol} + \text{RO}_2\cdot = \text{OIO}^* + \text{RO}\cdot$
14.  $\text{Ol} + \text{RCO}_2\cdot = \text{OIO}^* + \text{RCO}\cdot$
15.  $\text{Aldehyde} + \text{RO}\cdot = \text{RCO}\cdot + \text{ROH} (\text{alcohol})$
16.  $\text{RO}\cdot + \text{NO}_2 = \text{RONO}_2 (\text{alkyl nitrate})$
17.  $\text{RCO}_3\cdot + \text{NO}_2 = \text{RCO}_3\text{NO}_2 (\text{peroxyacyl nitrate})$
18.  $\text{RO}\cdot + \text{RCO}\cdot = \text{Ketone} + \text{alcohol}$

<sup>a</sup> Wayne (65).

<sup>b</sup> Ol represents an olefin molecule.

BILAG B

SAMMENHENG MELLOM VINDRETNING PÅ LAKOLLEN OG PÅ HERØYA  
(BETINGET VIND-MATRISSE)

Tabell B.1 viser sammenhengen mellom samtidige observasjoner (timesmidler) av vind på stasjonene Lakollen og Herøya i Nedre Telemark i perioden 1.12.1970 til 30.11.1971.

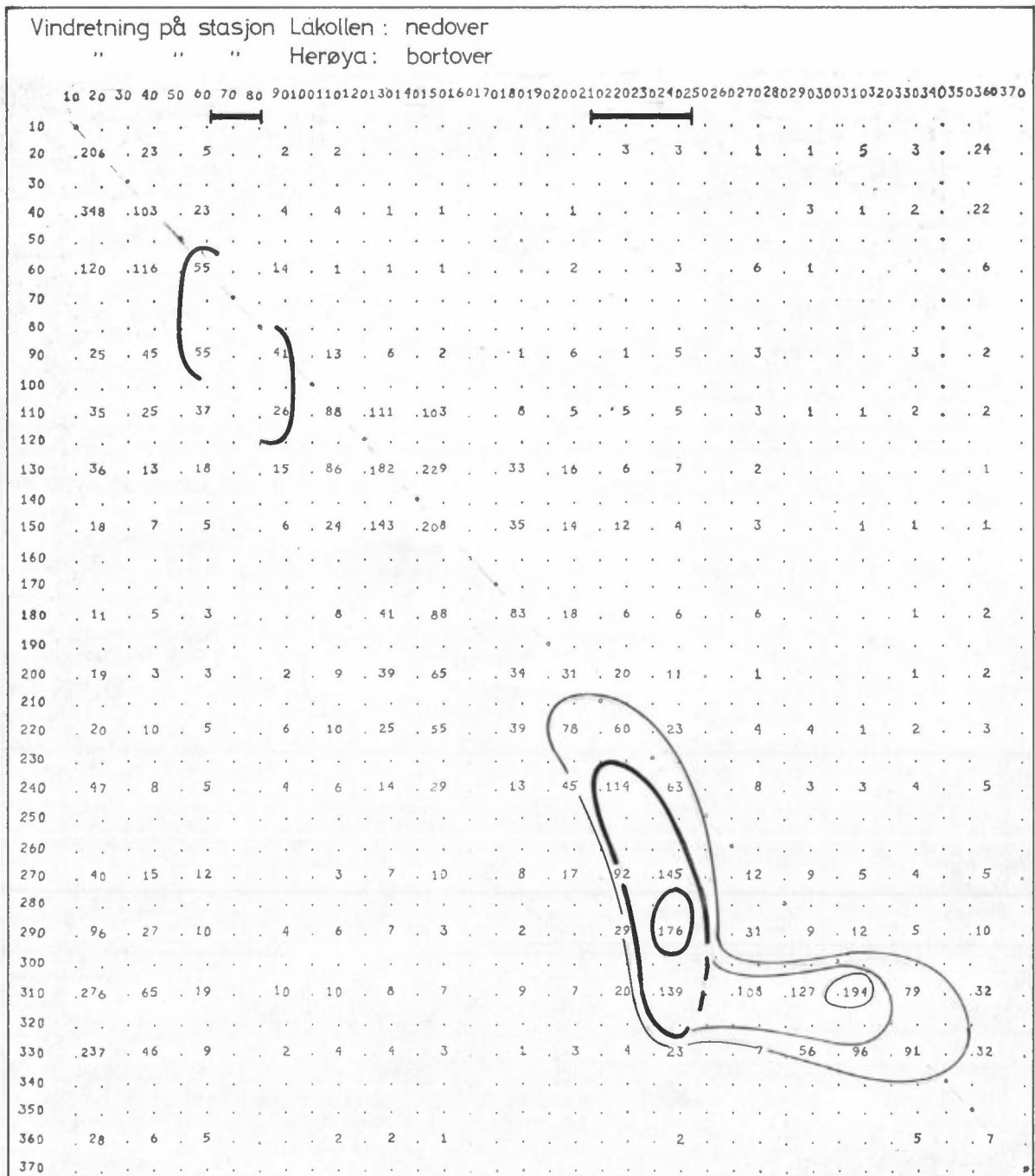
Følges en linje (horisontalt), finner en antall observasjoner av vind i de forskjellige retninger på Herøya, for én bestemt vindretning på Lakollen (vindretning er definert som den retning vinden blåser fra). Hvis de to stasjonene til samme tid har samme vindretning, vil dette være representert ved en verdi langs tabellens diagonal. Systematiske avvik fra diagonalen viser forskjell i eksponering (kanalisering) ved de to stasjonene.

Tabellen kan brukes til å finne hvilke vindretninger på Lakollen som kan resultere i en gitt vindretning på Herøya. Av spesiell interesse er de vindretninger på Herøya som kan gi transport av forurensning fra Herøya mot Rafnes eller omvendt.

En kan eksempelvis se på retningene mellom  $210^{\circ}$  og  $250^{\circ}$  (vind fra sør-sørvest (SSV) til vest-sørvest (VSV) på Herøya, som mulige retninger for transport fra Rafnes til Herøya. Disse retningene vil særlig forekomme når det blåser fra mellom  $220^{\circ}$  (SV) og  $310^{\circ}$  (VNV) på Lakollen.

LAKOLLEN/HERØYA

1/12 1970-30/11 1971



Tabell B.1: Betinget vindfrekvens Låkollen/Herøya.