

NILU
OPPDRAGSRAPPORT NR: 27/83
REFERANSE: O-8214
DATO: APRIL 1983

MÅLINGER AV PEROKSYACETYLNITRAT (PAN)
I OSLO OG NEDRE TELEMARK 1980-82

AV

JØRGEN SCHJOLDAGER

BENTE M. WATHNE

DAG BRENNÅ

ØYSTEIN HOV *

TOR JOHANNESSEN

LEIF STIGE

BJØRN TVEITA **

* NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING
POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM

** STATENS FORURENSNINGSTILSYN
KONTROLLSEKSJONEN FOR INDUSTRI-
FORURENSNING I NEDRE TELEMARK,
3900 PORSGRUNN

ISBN-82-7247-387-9

SAMMENDRAG

De høyeste konsentrasjonene av PAN ble målt i nedre Telemark, med $68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ som maksimal timesverdi. Dette er av samme størrelse som de høyeste verdiene som tidligere er målt i Europa. I forhold til samtidige ozon-målinger var PAN-konsentrasjonene i nedre Telemark vesentlig høyere enn utenfor Oslo. De høye PAN-konsentrasjonene i nedre Telemark kan kanskje forklares ved lokale utslipp av elementært klor, reaktive hydrokarboner og nitrogenoksyder.

Peroksyacetylnitrat (PAN) tilhører gruppen av luftforurensninger som kalles fotokjemiske oksydanter, og som dannes ved kjedereaksjoner mellom bl.a. nitrogenoksyder, organiske stoffer og oksygen under påvirkning av sollys. Vanligvis blir ozon brukt som indikator på fotokjemiske oksydanter. PAN er imidlertid en like god eller bedre indikator, fordi ozon forekommer naturlig i atmosfæren i relativt høye konsentrasjoner.

Skadevirkningene av PAN er delvis de samme som av ozon. Viktigst er virkning på menneskers helse og på planter. Virkninger av PAN er imidlertid langt mindre undersøkt enn virkninger av ozon. Det fins derfor ikke allment aksepterte grenseverdier for PAN.

Tre episoder med høye konsentrasjoner av PAN er drøftet nærmere. For to av disse synes lokal dannelse å ha vært viktigst, mens transport av forurensninger fra Storbritannia og Mellom-Europa var trolig viktigst i det tredje tilfellet.

INNHOOLD

	Side
SAMMENDRAG	3
1 INNLEDNING	7
2 DANNELSE OG FOREKOMST	9
2.1 Kjemisk beskrivelse	9
2.2 Målinger andre steder	11
3 PRØVETAKING OG ANALYSE	12
4 RESULTATER OG DISKUSJON	13
4.1 Måleresultater	13
4.2 Samvariasjon med vindretning	15
4.3 Enkelte PAN-episoder	18
4.3.1 Maridalen, 5-7 juni 1980	18
4.3.2 Maridalen, 7-9 september 1980	20
4.3.3 Klyve, 6-8 august 1982	22
4.4 Drøfting av PAN-dannelsen	24
5 KONKLUSJON	26
6 REFERANSELISTE	28
VEDLEGG A: Prøvetaking, analyse og kalibrering	31
VEDLEGG B: Trajektorier (vindbaner) i de siste 96 timer i 850 mb-nivå	35

MÅLINGER AV PEROKSYACETYLNITRAT (PAN)
I OSLO OG NEDRE TELEMARK 1980-82

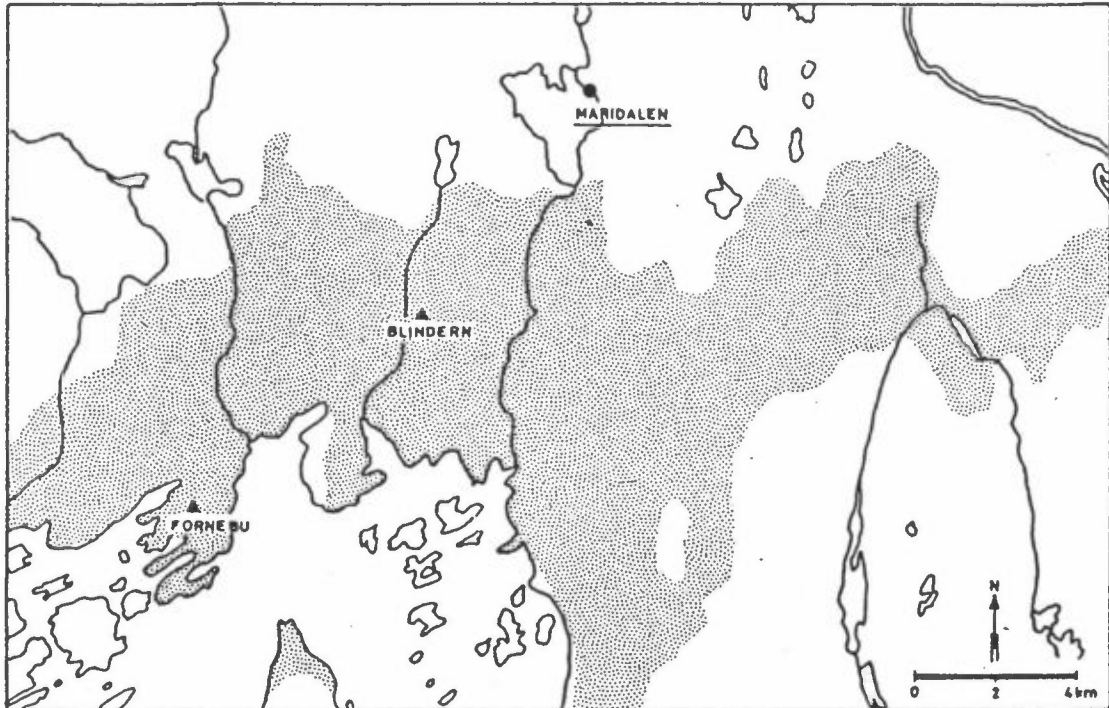
1 INNLEDNING

Peroksyacetylnitrat (PAN) er en sekundær luftforurensning, dvs. den slippes ikke ut direkte, men dannes i atmosfæren. PAN er en fotokjemisk oksydant og dannes ved kjedereaksjoner mellom bl.a. nitrogenoksyder, organiske stoffer og oksygen under påvirkning av sollys. Den kjemiske formelen er $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$.

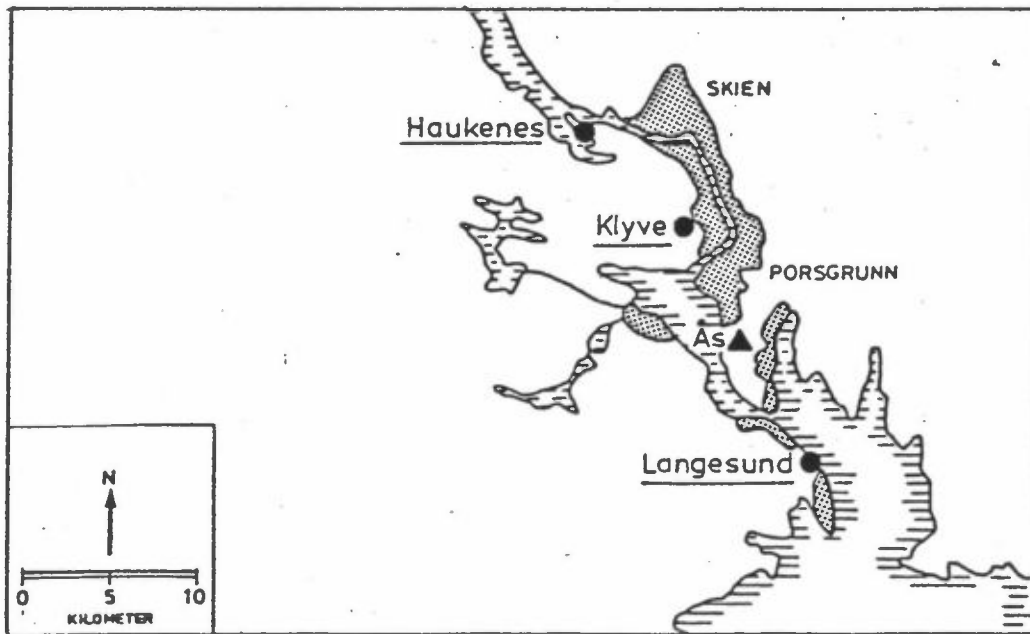
Vanligvis blir ozon brukt som indikator på fotokjemisk oksydantdannelse i atmosfæren. PAN er imidlertid en like god eller bedre indikator, fordi ozon forekommer naturlig i atmosfæren i relativt høye konsentrasjoner.

Skadevirkningene av PAN er delvis de samme som av ozon (1). Viktigst er virkning på menneskers helse og på planter. Irritasjon av øyne og luftveier er de viktigste helsevirkningene. Sviskader på bladverk og reduserte avlinger er de viktigste virkningene på planter. Sammenhengen mellom skadevirkninger og konsentrasjoner i atmosfæren er dårligere kjent for PAN enn for ozon. Det fins derfor ikke allment aksepterte grenseverdier eller kriterier for luftkvalitet for PAN.

Denne rapporten omhandler målinger av PAN i Maridalen i Oslo somrene 1980 og 1981, og på Klyve i nedre Telemark sommeren 1982. Oppdragsgiver har vært Statens forurensningstilsyn. Maridalen og Klyve ble valgt som målesteder, blant annet fordi det samtidig pågikk målinger av ozon som ledd i den generelle overvåkingen av luftforurensninger i Oslo og nedre Telemark. Målestedene er vist i figur 1 og 2.



Figur 1: Kartskisse over Oslo. PAN- og ozonmålinger: Maridalen. Meteorologiske målinger: Blindern og Fornebu. Skravering viser tettbygde strøk.



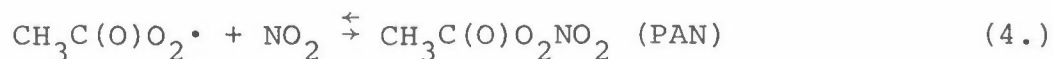
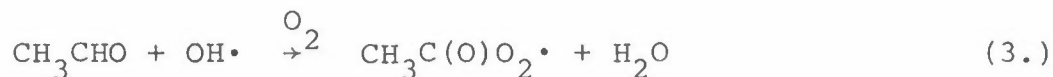
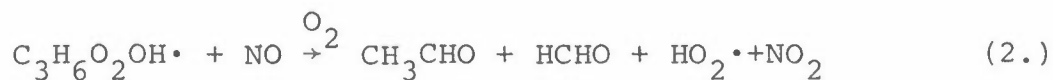
Figur 2: Kartskisse over nedre Telemark. PAN-målinger: Klyve. Ozonmålinger: Langesund, Klyve og Haukenes. Meteorologiske målinger: Ås. Skravering viser tettbygde strøk.

2 DANNELSE OG FOREKOMST

2.1 Kjemisk beskrivelse

PAN er den første i rekken av homologe peroksyacylnitrater med generell formel $RC(O)O_2NO_2$. De to neste er peroksypropionylnitrat (PPN) og peroksybutyrylnitrat (PBN). Begge disse er identifisert i forurenset atmosfære, sammen med PAN og peroksybenzoynitrat (PBzN). Av alle disse foreligger PAN i høyest konsentrasjon i atmosfæren.

PAN kan dannes fra de fleste hydrokarboner med to eller flere C-atomer. Dannelsen antas å skje med blant annet acetaldehyd som mellomprodukt. Acetaldehyd kan imidlertid også slippes ut direkte, bl.a. i bileksos. Nedenfor er gjengitt et forenklet skjema for dannelse av PAN fra propylen (2):



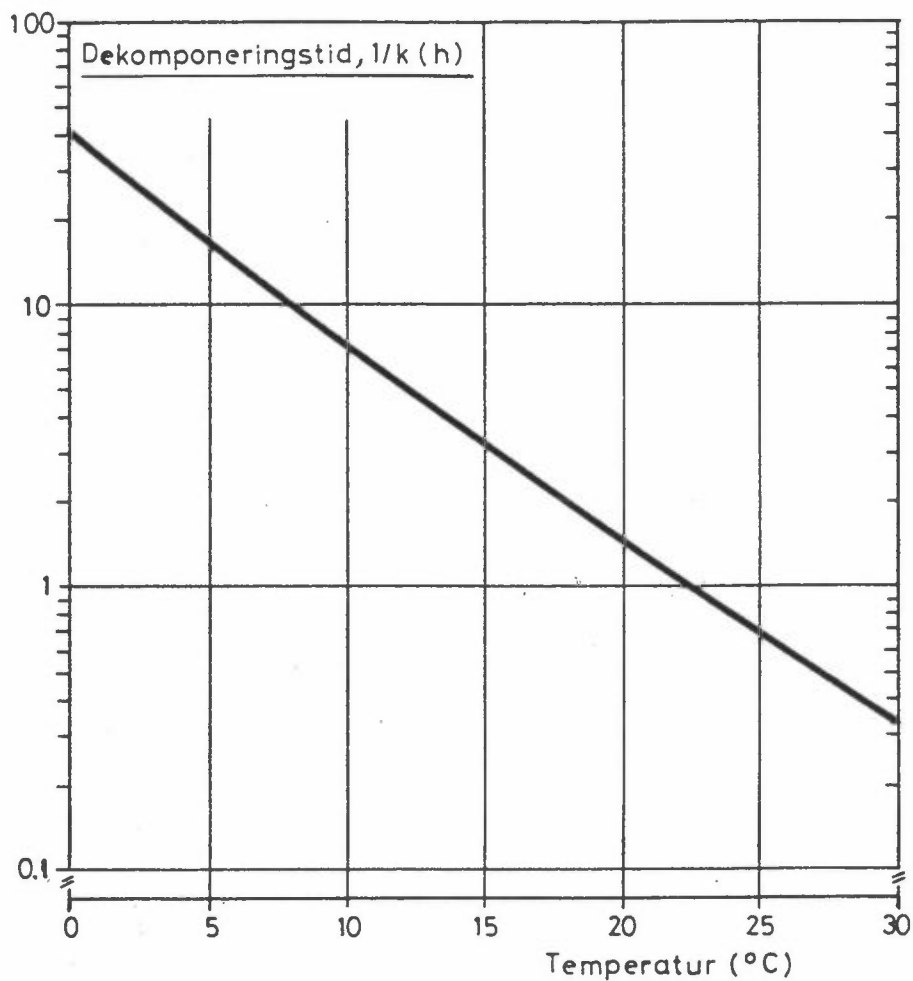
Dannelsen av acetaldehyd skjer ved addisjon av hydroksyl ($OH\cdot$), og molekylært oksygen, reduksjon med nitrogenmonoksyd og spalting. Acetaldehyd reagerer videre med $OH\cdot$ og oksygen og danner peroksyacetyl. Til slutt dannes PAN ved reaksjon med nitrogendioksyd (NO_2). Samtidig dannes formaldehyd (HCHO) og hydroperoksyd ($HO_2\cdot$), som reagerer videre og danner ozon og andre oksydanter.

PAN er termisk ustabil i atmosfæren. Dekomponeringen (likning 4, mot venstre) øker med økende temperatur. Under ellers like forhold avtar altså levetiden med økende temperatur. Dette forhindrer imidlertid ikke at konsentrasjonen av PAN kan øke med økende temperatur.

Dekomponeringen av PAN er beskrevet ved 1.ordens-likningen:

$$\frac{d[\text{PAN}]}{dt} = -k[\text{PAN}] \quad (5.)$$

Størrelsen $1/k$ får dimensjonen tid og representerer dekomponeringstiden i atmosfæren. I figur 3 er $1/k$ gitt som funksjon av temperaturen. Figuren viser at $1/k$ avtar med en faktor på 10, når temperaturen øker fra 10°C til 25°C .



Figur 3: Dekomponeringstid ($1/k$) for PAN som funksjon av temperaturen. (k er hastighetskonstanten for dekomponering).

Størrelsen $1/k$ gir ikke den reelle "levetiden" for PAN i atmosfæren, fordi PAN dannes og dekomponerer samtidig, og en lang rekke kjemiske reaksjoner forløper parallelt. Temperaturen virker inn på mange av disse reaksjonene, og økende temperatur (og stråling) fører til økt generell fotokjemisk aktivitet og derved økt konsentrasjon av radikaler. Cox & Roffey (3) har ved en forenklet metode beregnet levetiden til 1-3 timer ved 25°C og fra 3 timer til mange døgn ved 15°C , avhengig av forekomsten av andre gasser i atmosfæren.

Den reelle levetiden i atmosfæren kan forøvrig best beskrives ved hjelp av fotokjemiske spredningsmodeller som omfatter et stort antall kjemiske reaksjoner sammen med transport, fortynning og avsetning (4).

2.2 Målinger andre steder

De første PAN-målingene ble gjort i California, USA, i 1960-årene. I Europa ble de første målingene gjort i England og Nederland tidlig i 1970-årene. En del måleresultater er kort gjengitt i tabell 1. California (Los Angeles og Pasadena) skiller seg klart ut med konsentrasjoner over $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$. De høyeste konsentrasjonene i Europa har vært på $80-100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ som øyeblikksverdier. Målinger i Danmark og Sverige sommeren 1980 viste maksimale konsentrasjoner på ca $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Sommeren 1976 ble en del enkeltprøver fra Porsgrunn og Skien undersøkt av NILU med hensyn på PAN (11). Prøvetakings- og analysemetoder var mindre nøyaktige enn det som ble brukt i 1980-82 (15). I alt 77 prøver ble undersøkt, og PAN ble registrert i seks prøver. Påvisningsgrensen var $3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Konsentrasjonen i de seks prøvene var høy, mellom 20 og $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. For de høyeste konsentrasjonene var imidlertid usikkerheten relativt stor, inntil 50%. Sommeren 1976 var svært varm og solrik i de sørlige delene av Norge.

I et av tilfellene ble en PAN-konsentrasjon på $40-50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ målt samtidig med en kortvarig ozonkonsentrasjon på over $280 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Dette skjedde da "sjøbrisfronten" i nedre Telemark passerte over Porsgrunn.

I "bakgrunnsområder", dvs områder svært langt fra utslippskilder, er det målt PAN-konsentrasjoner på 0.5-2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (16).

Tabell 1: Sammendrag av en del PAN-målinger, 1968-80.

Sted	År	Maksimal-verdi ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).	Midlings-tid	Referanse
Los Angeles, California	1968	325	6 h	5
Hoboken, New Jersey	1970	50	6 h	5
St.Louis, Missouri	1973	93	6 h	5
Pasadena, California	1973	250	1 h	6
Wilmington, Ohio	1974	21	Ø*)	5
Delft, Nederland	1973-76	100	"	7
Harwell, England	1973	12	"	8
Harwell, England	1975	45	"	9
London, England	1975	81	"	9
Bonn, Vest-Tyskland	1975	25	"	10
Nedre Telemark, Norge	1976	40-50	"	11
Essen, Vest-Tyskland	1978	18	"	12
Køln, Vest-Tyskland	1979	31	"	13
Göteborg, Sverige	1980	18	"	14
Risø, Danmark	1980	21	"	14

*) Ø betyr øyeblikksverdi

3 PRØVETAKING OG ANALYSE

Måleutstyret ble laget på Atomic Energy Research Establishment, Harwell, England. Det består av en automatisk prøvetaker som hvert 16. minutt sender et luftvolum på 5 ml inn på en gasskromatograf. En får derved ca 4 øyeblikksprøver pr time. Gasskromatografen har glasskolonne og "electron capture" detektor. Til kalibrering brukes laboratoriefremstilt PAN. Prøvetaking, analyse og kalibrering er nærmere beskrevet i vedlegg A.

Måleperiodene var 4.6-20.9.1980 og 21.5-23.8.1981 i Maridalen og 16.6-27.9.1982 på Klyve. Det var en del tekniske problemer med prøvetakingen i 1980 og 1981, slik at datatilgjengeligheten har vært lavere enn ønskelig, nemlig 27% i 1980 og 59% i 1981. I 1982 var datatilgjengeligheten 72%. Usikkerheten i målingene anslås til $\pm 20\%$.

4 RESULTATER OG DISKUSJON

4.1 Måleresultater

I tabell 2 er det gitt sammendrag av måleresultatene for Maridalen i 1980 og 1981 og for Klyve i 1982.

Det var høyere konsentrasjoner i Maridalen i 1980 enn i 1981. Høyeste timesverdi i 1980 og 1981 var henholdsvis 28 og 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Målingene på Klyve sommeren 1982 viste til dels svært høye konsentrasjoner. Høyeste timesverdi var 68 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, mens høyeste øyeblikksverdi var 90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. De høyeste konsentrasjonene ble målt i august og september 1982, og disse var sammenliknbare med de høyeste som tidligere har vært målt i Europa, jfr. tabell 1.

Tabell 2: Antall timer og døgn med timesverdier av PAN høyere enn 10, 20, 30, 40 og 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, samt høyeste timesverdi, Maridalen 1980 og 1981, Klyve 1982.

År		Totalt antall	Antall timer/døgn med timesverdier høyere enn					Maksimal timesverdi
			10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
Maridalen 1980	Timer	702	126	17	0	0	0	28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
	Døgn	51	24	5	0	0	0	6.6.80 kl 13
Maridalen 1981	Timer	1330	2	0	0	0	0	10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
	Døgn	63	2	0	0	0	0	11.8.81 kl 21
Klyve 1982	Timer	1774	289	119	55	34	23	68 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
	Døgn	85	46	25	18	10	8	7.8.82 kl 16

I tabell 3 er konsentrasjonen av ozon i Maridalen i 1980 og 1981 og på Klyve i 1982 sammenfattet på liknende måte som PAN-målingene i tabell 2 (17,18). Konsentrasjonen av ozon var høyere i Maridalen i 1980 enn i 1981. Målingene av PAN i Maridalen viste samme variasjon. Ozonkonsentrasjonen på Klyve i 1982 var imidlertid mye lavere enn i Maridalen i 1980, mens PAN-konsentrasjonen var langt høyere. Det ser altså ut som det er ulike forhold som har favorisert ozon- og PAN-dannelse i de to områdene.

Tabell 3: Antall timer og døgn med timesverdier av ozon høyere enn 120, 160, 200 og 240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, samt høyeste timesverdi, Maridalen 1980 og 1981, Klyve 1982 (17,18).

Ar		Totalt antall	Antall med timesverdi høyere enn				Maksimal timesverdi
			120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	160 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
Maridalen 1980	Timer	2809	750	387	157	56	307 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
	Døgn	119	76	42	22	12	14.6.80 kl 16
Maridalen 1981	Timer	3518	136	12	0	0	182 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
	Døgn	148	27	2	0	0	22.5.81 kl 17
Klyve 1982	Timer	2744	157	33	0	0	195 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
	Døgn	115	24	9	0	0	4.6.82 kl 16

Forskjellen mellom konsentrasjonsnivå for PAN og ozon på de to stedene er også vist i tabell 4. Denne gir 95-prosentiler av timesverdier for Maridalen i 1980 og Klyve i 1982. En 95-prosentil vil si den konsentrasjon som er høyere enn eller lik 95% av alle verdiene. I tabellen er også gitt forholdet mellom 95-prosentilene for ozon og PAN. Dette forholdstallet var mer enn dobbelt så høyt for Maridalen som for Klyve.

Tabell 4: 95-prosentiler av timesverdier for ozon og PAN ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), Maridalen 1980 og Klyve 1982, samt forholdstall mellom 95-prosentilverdiene.

Målested	95-prosentil ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Forholdstall Ozon/PAN (vektbasis)
	Ozon	PAN	
Maridalen 1980	205	16	12.8
Klyve 1982	125	24	5.2

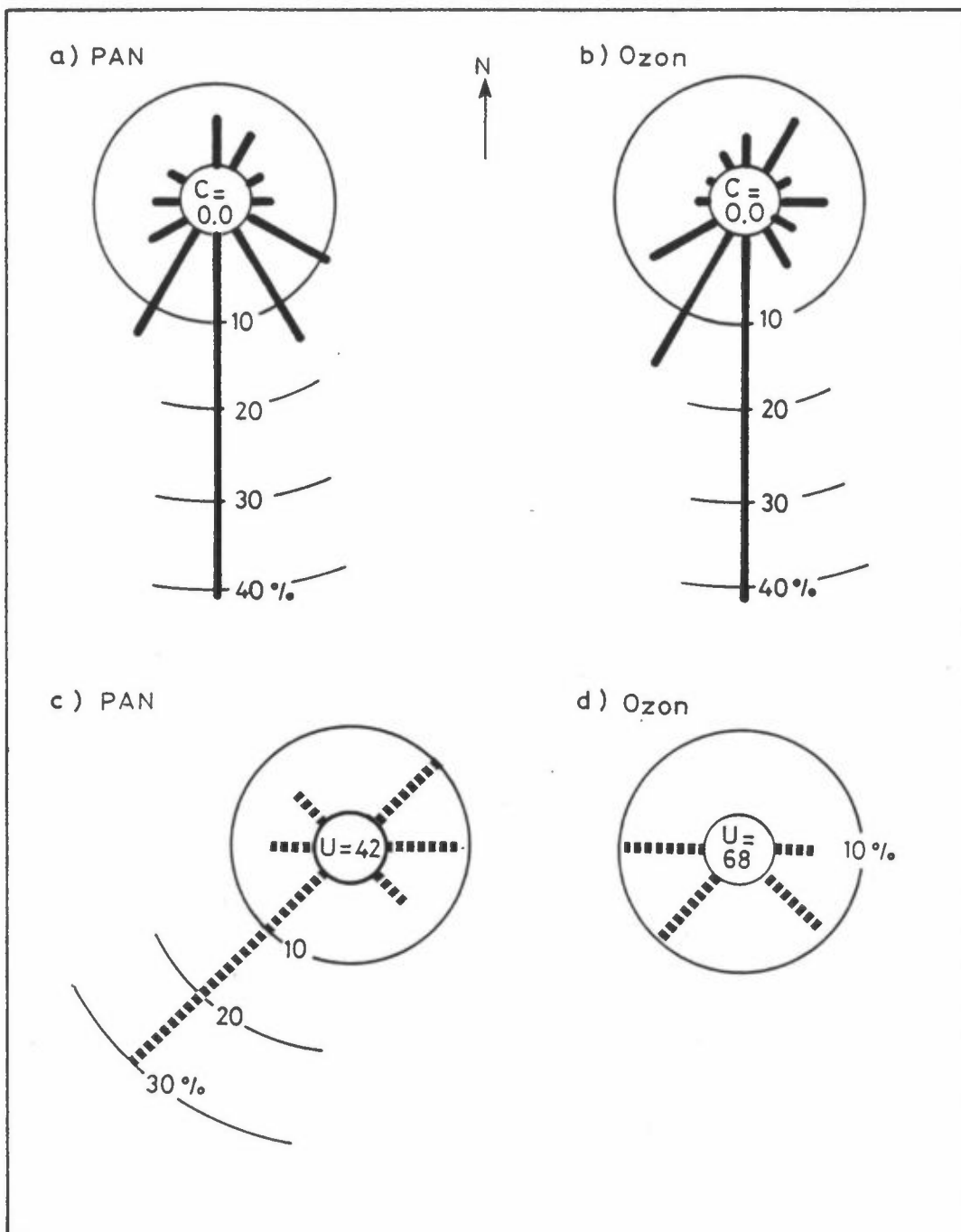
4.2 Samvariasjon med vindretning

I figur 4 og 5 er høye PAN- og ozonkonsentrasjoner fordelt på ulike vindretninger. Figur 4 gjelder Maridalen i 1980, mens figur 5 gjelder Klyve i 1982. Hver figur består av fire deler. Del a) og b) viser fordeling på lokal vindretning av høye PAN- og ozonkonsentrasjoner. Vindretningene er fordelt på 12 sektorer hver på 30 grader, og fordelingene er basert på samhørende timesverdier av PAN/ozon og vindretning.

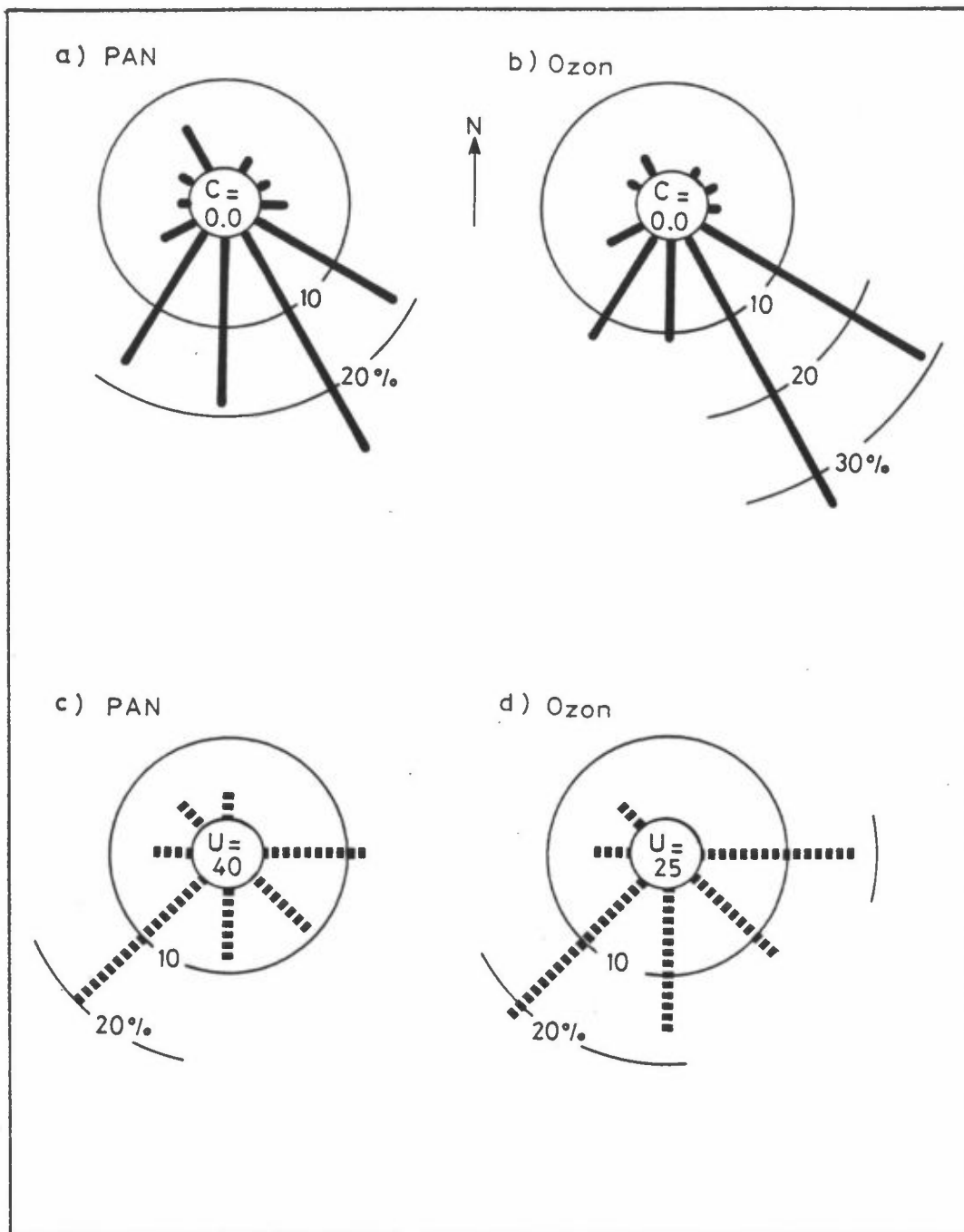
Del c) og d) viser fordeling på trajektoriesektorer i 850 mb-nivå (1200-1400 m over havet) av døgn med én eller flere høye PAN- og ozonverdier. Det er 8 trajektoriesektorer, hver på 45 grader. Hvert døgn tilordnes en bestemt trajektoriesektor hvis trajektorien (vindbanen) i 850 mb-nivå har vært innenfor sektoren i minst 50% av tiden. Hvis denne betingelsen ikke oppfylles for noen sektor, kalles døgnet "ubestemt". Prosentvis forekomst av ubestemte døgn er gitt som "U" i figur 4 og 5. Trajektoriesektorene er beregnet av Meteorologisk institutt.

Figur 4 viser at høye PAN og ozonkonsentrasjoner forekom ved stort sett samme vindretninger i Maridalen 1980. Vind fra sørlig kant var dominerende, og dette er i samsvar med ozonmålinger fra tidligere år (17-19).

Figur 4 viser også at høye PAN-konsentrasjoner i Maridalen ofte forekom ved trajektorier fra sørvest. Denne retningen har ofte sammenheng med transport fra Storbritannia og det europeiske



Figur 4: Maridalen 1980. a) og b): Fordeling (%) av timesverdier av PAN høyere enn $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ og ozon høyere enn $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ på samtidige vindretninger på Fornebu. c) og d) Fordeling (%) på trajektgriesektorer av døgn med timesverdier av PAN høyere enn $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ og ozon høyere enn $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$. (Datagrunnlag vind- og trajektoriektorer: Meteorologisk institutt.)



Figur 5: Klyve 1982. a) og b): Fordeling (%) av timesverdier av PAN høyere enn $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ og ozon høyere enn $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ på samtidige vindretninger på Ås. c) og d): Fordeling (%) på trajektoriesektorer av døgn med timesverdier av PAN høyere enn $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ og ozon høyere enn $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$. (Datagrunnlag trajektoriesektorer: Meteorologisk institutt.)

kontinent. Det var imidlertid også mange "ubestemte" døgn, dvs. at trajektoriene ikke kunne tilordnes en spesiell sektor. For de høye ozonverdiene var antallet "ubestemte" døgn 68%, og for de høye PAN-verdiene 42%.

Figur 5 viser at også for Klyve i 1982 forekom høye PAN- og ozonkonsentrasjoner ved samme lokale vindretninger. Hovedvindretningen var sørøstlig, og denne retningen er typisk for sjøbrisen i nedre Telemark. Grensene for høye PAN- og ozonkonsentrasjoner var noe annerledes for Klyve enn for Maridalen. Dette har sammenheng med konsentrasjonsnivåene på de to stedene, jfr. tabell 4.

Også fordelingen av trajektorie-sektorer var temmelig lik for døgn med høye konsentrasjoner av ozon og PAN for Klyve i 1982.

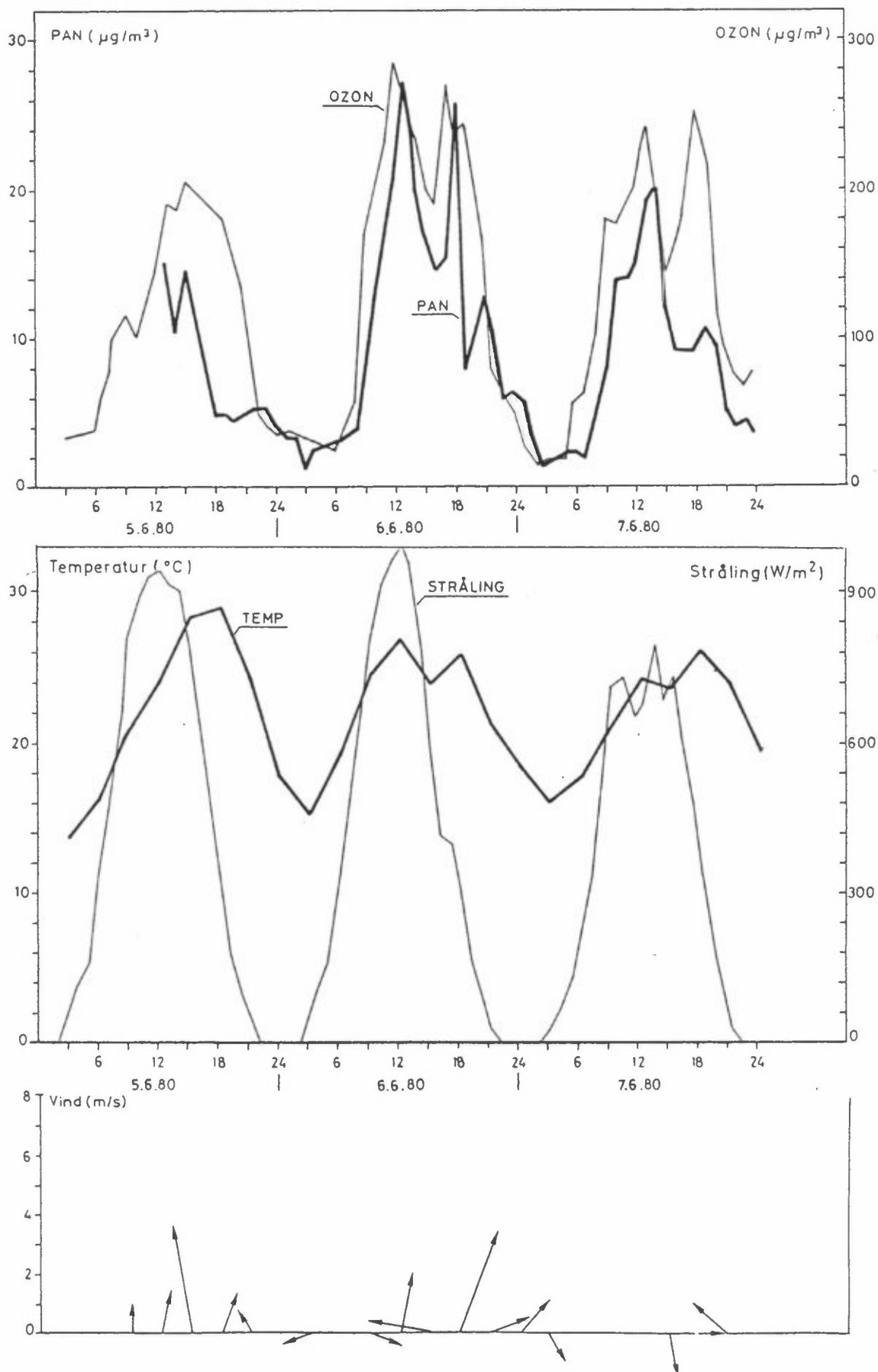
Av figur 4 og 5 kan en slutte at de fleste høye PAN-konsentrasjoner har forekommet ved vindretninger som også er typiske for høye ozonkonsentrasjoner.

4.3 Enkelte PAN episoder

Det vil her kort bli diskutert tre tilfeller med høye PAN-konsentrasjoner, to fra Maridalen i 1980 og et fra Klyve i 1982. Episodene er valgt for å illustrere ulike værforhold og innvirkning av ulike utslipp.

4.3.1 Maridalen, 5-7 juni 1980 (figur 6)

Et høytrykksområde med sentrum over Nord-Skandinavia og et lavtrykk over Mellom-Europa beveget seg sakte mot øst. Trajektoriene i 850 mb-nivå er gjengitt i vedlegg B og viser transport fra Skottland og nordlige deler av Nordsjøen i begynnelsen av perioden. Mot slutten av perioden viser trajektoriene transport innen Sør-Skandinavia. Trajektoresektoren var vest den 5.6 og ubestemt 6.6 og 7.6. I Oslofjordområdet var det lettskyet pent vær med maksimumstemperaturer på 27-29°C. Det var svake vinder og vindretningen varierte over døgnet, slik det er vanlig i godværssituasjoner om



Figur 6: 5-7 juni 1980. Konsentrasjon av PAN og ozon i Maridalen. Temperatur, stråling og vindhastighet på Fornebu. Pilene for vindhastighet er vektorer og viser vindstyrke (lengden av pila) og vindretning (den veien vinden blåser). (Datagrunnlag Fornebu: Meteorologisk institutt.)

I figur 6 er det vist døgnlig konsentrasjonsvariasjon av PAN og ozon, samt døgnvariasjon av temperatur, stråling og vindhastighet. Verdiene for stråling er beregnet på grunnlag av tid på døgnet, skydekke og fuktighet og gir kortbølget stråling på en horisontal flate (20).

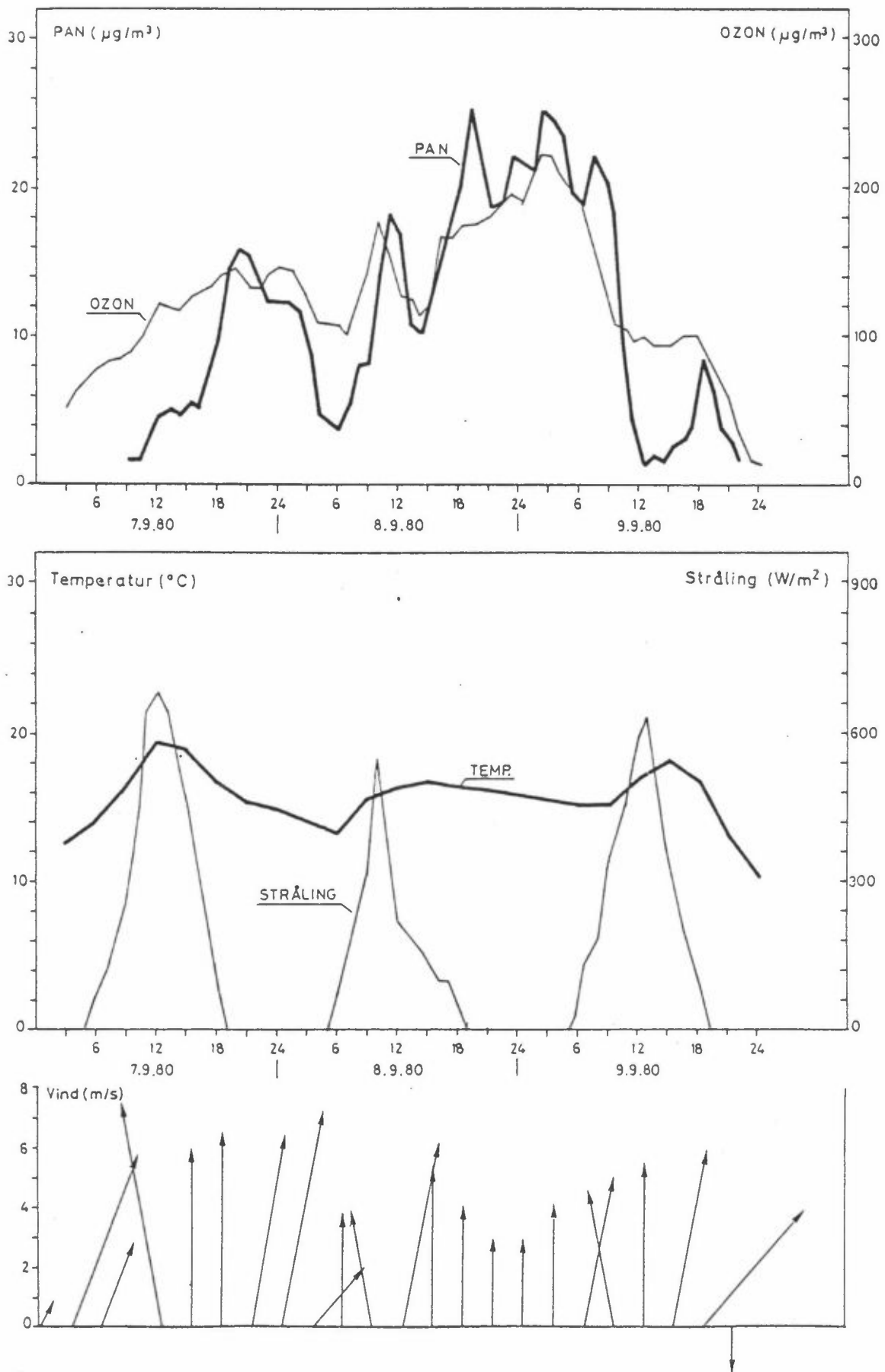
Høyeste konsentrasjon av PAN og ozon var henholdsvis $28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ og $290 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Det var tydelig døgnvariasjon for begge stoffene. Samvariasjonen mellom dem var også god.

Trajektoriene viser ikke transport fra de store utslippsområdene i Europa. Ved de høye temperaturene som ble målt, er levetiden av PAN relativt kort, jfr. kapittel 2. Ozonmålinger på Jeløya, ca 50 km sør for Oslo, viste lavere konsentrasjoner enn i Maridalen (15). Alt dette peker i retning av at det har vært stor grad av lokal oksydantdannelse, dvs. at utslipp i Oslo- og Oslofjordområdet må ha spilt en viktig rolle. Data fra denne episoden har tidligere vært brukt til å beregne virkningen av reduserte lokale utslipp av nitrogenoksyder og organiske stoffer på ozonkonsentrasjonen i Oslo (21).

4.3.2 Maridalen, 7-9 september 1980 (figur 7)

Et høytrykk over Mellom-Europa flyttet seg mot øst samtidig som et lavtrykk over Norskehavet flyttet seg i nordøstlig retning. En kaldfront passerte Storbritannia den 7.9 og Sør-Skandinavia den 9.9. Foran kaldfronten var det lettskyet, pent vær i Storbritannia og Mellom-Europa.

Trajektoriene i 850 mb-nivå viste transport fra Storbritannia og nordvestre deler av Mellom-Europa, se vedlegg B. Trajektorisektoren var sørvest den 7.9 og 8.9. og ubestemt den 9.9. I Oslo-området var det overskyet vær, sørlig vind hele døgnet og temperaturer på ca 15°C .



Figur 7: Maridalen, 7-9 september 1980. Konsentrasjon av PAN og ozon i Maridalen. Temperatur, stråling og vindhastighet på Fornebu. Pilene for vindhastighet er vektorer og viser vindstyrke (lengden av pila) og vindretning (den veien vinden blåser). (Datagrunnlag Fornebu: Meteorologisk institutt.)

De høyeste PAN- og ozonkonsentrasjonene forekom om natten mellom 8.9 og 9.9. Maksimale timesverdier for PAN og ozon var henholdsvis $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ og $221 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Det var god samvariasjon mellom PAN og ozon. Den typiske døgnvariasjonen med lave verdier om natten og høye verdier om dagen forekom imidlertid ikke.

Denne episoden er et typisk eksempel på langtransport av foto-kjemiske oksydanter. Utslipp i Storbritannia og Mellom-Europa har vært viktigste årsak til de høye PAN- og ozonkonsentrasjonene.

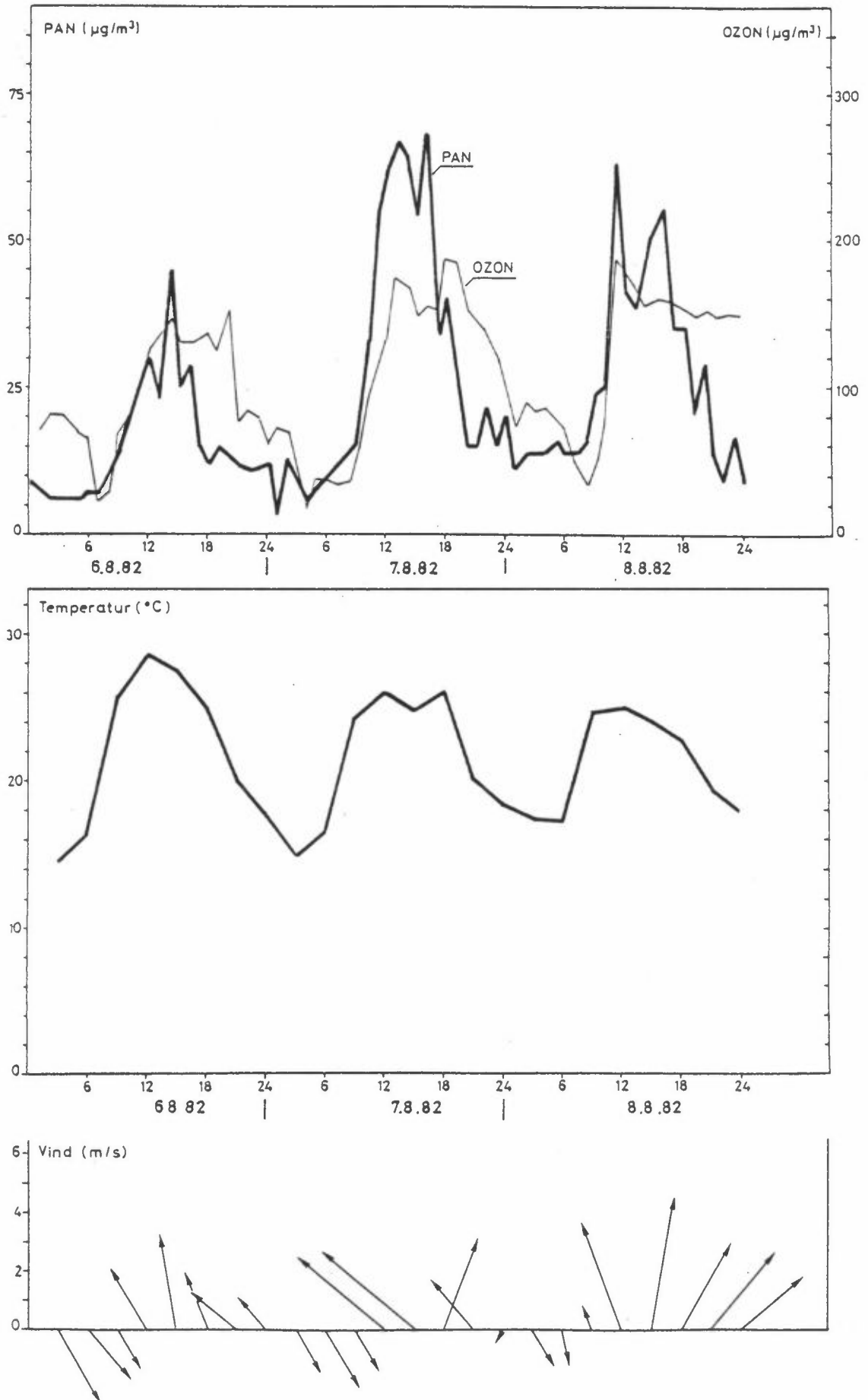
4.3.3 Klyve, 6-8 august 1982 (figur 8)

Denne episoden strakte seg egentlig fra 31.7 til 8.8, da det var uvanlig varmt vær over store deler av Sør-Norge med maksimumstemperaturer på 35°C over det indre av Østlandet. Et høytrykk over Norskehavet flyttet seg svært langsomt mot øst og senere mot nordøst. Et lavtrykk over Frankrike flyttet seg langsomt mot nordøst.

Trajektoriene i 850 mb-nivå viste transport innen Skandinavia i begynnelsen av perioden, og transport fra Østersjøen og østlige deler av Sovjetunionen mot slutten av perioden, se vedlegg B. Trajektoriesektoren var ubestemt fram til 3.8, og deretter var den østlig og sørøstlig.

Over Østlandet og Sørlandet var det klart vær med svak vind og høy temperatur. Maksimumstemperaturen på Ås (Eidangerhalvøya) var 32.4°C den 3.8.

De høyeste konsentrasjonene av PAN og ozon forekom mot slutten av perioden. Høyeste timesverdi for PAN var $68 \mu\text{g}/\text{m}^3$, som ble målt den 7.8 kl 16. Høyeste øyeblikksverdi, som ble målt samme dag, var $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$. I hvert døgn fra 31.7 til 8.8 var høyeste timesverdi over $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Høyeste ozonkonsentrasjon på Klyve var $186 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mens høyeste ozonkonsentrasjon i nedre Telemark i perioden var $203 \mu\text{g}/\text{m}^3$, målt på Haukenes. Både maksimum på Klyve og maksimum på Haukenes ble målt den 7.8. Det var relativt god samvariasjon mellom PAN og ozon. (Merk at inndelingen på ordinataksene i ozon/PAN-diagrammet i figur 8 er forskjellig fra figur 6 og 7.)



Figur 8: Klyve, 6-8 august 1982. Konsentrasjon av PAN og ozon på Klyve. Temperatur og vindhastighet på Ås. Pilene for vindhastighet er vektorer og viser vindstyrke (lenden på pila) og vindretning (den veien vinden blåser).

Hovedforklaringen på denne episoden er antakelig at oksydant-dannelsen har skjedd på lokal og regional skala. Dannelsen av PAN har sannsynligvis skjedd lokalt, fordi de høye temperaturene tilsier at levetiden i atmosfæren må ha vært kort. Trajektoriene tyder på at det kan ha vært bidrag fra utslipp i Øst-Europa mot slutten av perioden, men også da må det lokale og regionale bidraget til oksydantdannelsen ha vært av stor betydning.

Ozonkonsentrasjonen i Oslofjord-området var av omtrent samme størrelse som i nedre Telemark, dvs. maksimale timesverdier på 150-200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Disse konsentrasjonene var imidlertid ikke spesielt høye når en tar værforholdene i betraktning. Sammenliknet med målinger andre steder var det altså PAN-konsentrasjonene på Klyve som var spesielt høye, noe som også går fram ved å sammenlikne med tabell 1.

4.4 Drøfting av PAN-dannelsen

Et viktig spørsmål er om de PAN-konsentrasjonene som er gjengitt i denne rapporten, kan forklares ved hjelp av kjemiske og meteorologiske vurderinger, eller om de synes å være uforklarlig høye. Særlig gjelder dette målingene på Klyve sommeren 1982.

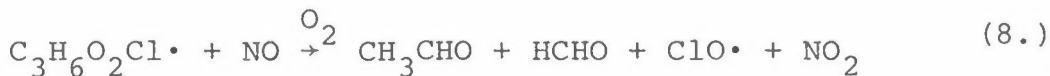
I nedre Telemark er det utslipp av en rekke forskjellige stoffer. Målinger av spredningsforhold og luftkvalitet har pågått i flere år. I de fleste tilfellene har høye ozonkonsentrasjoner forekommet i samband med langtransport eller dannelse på stor skala, selv om det også har vært viktige tilfeller med lokal dannelse, særlig sommeren 1979 og til dels i 1981 og 1982.

De høye PAN-verdiene kan kanskje forklares ut fra tre forhold (25):

- Relativt store utslipp av nitrogenoksyder
- Utslipp av reaktive hydrokarboner (bl.a. propylen og butan).
- Utslipp av elementært klor.

Store utslipp av nitrogenoksyder i forhold til organiske stoffer bidrar til å undertrykke og forsinke ozondannelsen ved at ozon reagerer med nitrogenmonoksyd (NO). For dannelse av PAN har høy

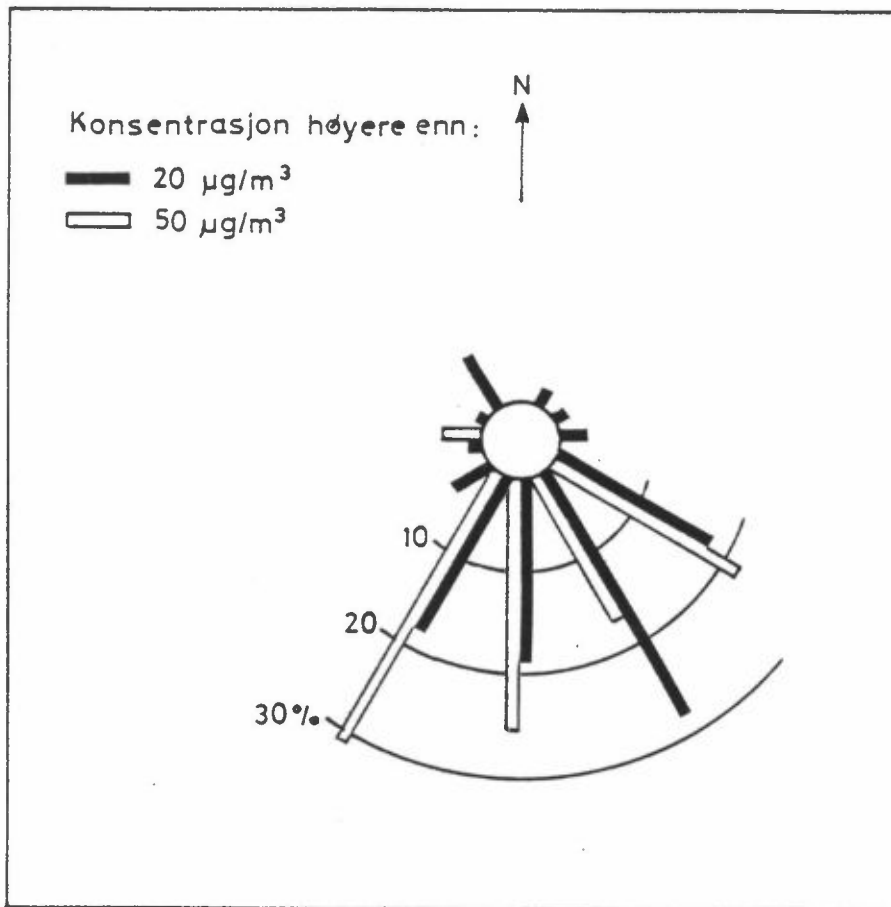
NO-konsentrasjon ikke tilsvarende virkning. Hvis det samtidig er utslipp av reaktive hydrokarboner, f.eks. propylen, og elementært klor, kan en få følgende reaksjoner (25):



Acetaldehyd vil reagere videre til PAN som vist i kapittel 2. Atomært klor kan imidlertid også erstatte hydroksyl i likning 3, side 9.

Fordeling av høye PAN-konsentrasjoner på lokale vindretningssektorer er gitt i figur 5. Denne viser at sørlig og sørøstlig vind var framherskende ved PAN-konsentrasjoner over 20 µg/m³. Hvis en i stedet setter en høyere konsentrasjonsgrense, vil framherskende vindretning være mer fra sørvest. Dette er illustrert i figur 9 der fordelingen er gitt for to konsentrasjonsgrenser, 20 µg/m³ og 50 µg/m³. Dette innslaget av sørvestlig vind ved en del høye PAN-konsentrasjoner kan kanskje tyde på bidrag fra petrokjemianleggene i Bamble. Det er imidlertid viktig å merke seg at de relativt høye PAN-konsentrasjonene i 1976 ble målt før petrokjemianleggene var i drift.

Målingene av PAN i Oslo og særlig i nedre Telemark har gitt interessante bidrag til forståelsen av forekomst og dannelse av foto-kjemiske oksydanter. Det er ønskelig med fortsatte målinger begge steder. Fortsatte målinger på Klyve vil gi grunnlag for å vurdere om de høye verdiene sommeren 1982 skyldtes spesielle forhold det året med hensyn til utslipp eller værforhold. Samtidige målinger i Oslo-området vil også kunne avdekke om lokale forhold i nedre Telemark, særlig utslippsforhold, er av avgjørende betydning.



Figur 9: Fordeling (%) av timesverdier for PAN høyere enn $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ og $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ på samtidige vindretninger. PAN-målinger fra Klyve, vindmålinger fra Ås, sommeren 1982. (Summen av både de svarte og de hvite "stolpelengdene" er 100%.)

5 KONKLUSJON

Målinger av peroksyacetylnitrat (PAN) er gjort i Maridalen i Oslo somrene 1980 og 1981, og på Klyve i nedre Telemark sommeren 1982. På begge steder var det samtidig målinger av ozon.

De høyeste konsentrasjonene av PAN ble målt sommeren 1982 på Klyve. Maksimal timesverdi var $68 \mu\text{g}/\text{m}^3$, og det var 23 timer med konsentrasjon over $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Høyeste øyeblikksverdi var $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Disse verdiene er sammenliknbare med de høyeste som er målt i Europa tidligere.

Høyeste timesverdi i Maridalen var $28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i 1980 og $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i 1981.

Konsentrasjonen av PAN og ozon viste stor grad av samvariasjon på begge målesteder. Men konsentrasjonen av ozon i Maridalen sommeren 1980 var vesentlig høyere enn på Klyve sommeren 1982, til tross for at PAN-konsentrasjonen var vesentlig lavere. En mulig forklaring er at enkelte utslipp i nedre Telemark favoriserer dannelse av PAN mer enn ozon, nemlig reaktive hydrokarboner, elementært klor og relativt store utslipp av nitrogenoksyder.

Dannelsen av PAN og ozon er diskutert nærmere for tre utvalgte episoder. For to av disse synes dannelse på lokal skala å ha vært viktigst. For den tredje har trolig transport av forurensninger fra Storbritannia og Mellom-Europa vært av størst betydning.

Målingene av PAN har gitt et viktig bidrag til forståelsen av forekomst og dannelse av fotokjemiske oksydanter. Det er ønskelig med fortsatte målinger både i Oslo og nedre Telemark, for å få nærmere svar på om de høye verdiene sommeren 1982 skyldtes spesielle utslippsforhold eller værforhold.

6 REFERANSELISTE

- (1) Ozone and other photochemical oxidants. Washington D.C., National Academy of Sciences, 1977.
- (2) Seinfeld, J.H. Lectures in atmospheric chemistry. New York, American Institute of Chemical Engineers, 1980. (AICLE monograph series, no. 12.)
- (3) Cox, R.A.
Roffey, M.J. Thermal decomposition of peroxyacetyl nitrate in the presence of nitric oxide. *Environ. Sci. Technol.* 11, 900-906 (1977).
- (4) Hov, Ø. Long range transport of peroxyacetyl nitrate to Scandinavia. Lillestrøm 1983. (NILU OR 30/83.)
- (5) Lonnemann, W.A.
Bufalini, J.J.
Seila, R.L. PAN and oxidant measurement in ambient atmospheres. *Environ. Sci. Technol.* 10, 374-380 (1976).
- (6) Hanst, P.L.
Wilson, W.E.
Patterson, R.K.
Gay, B.W.
Chaney, L.W. A spectroscopic study of Californian smog. Research Triangle Park, Environmental Protection Agency, 1975. (EPA 650/4-75-006.)
- (7) Brassler, L.J.
Guicherit, R.
Huygen, C. The occurrence of photochemical smog formation in western Europe. Düsseldorf 1977, VDI-Berichte Nr. 270, pp. 25-32.
- (8) Penkett, S.A.
Sandalls, F.J.
Lovelock, J.E. Observations of peroxyacetyl nitrate (PAN) in air in southern England. *Atmos. Environ.* 9, 139-140 (1975).
- (9) Penkett, S.A.
Sandalls, F.J.
Jones, B.M.R. PAN measurements in England - Analytical methods and results. Düsseldorf 1977, VDI-Berichte Nr. 270, pp. 47-54 (1977).

- (10) Löbel, J.
Wipprecht, V.
Schurath, U. Messungen von Peroxiacetylnitrat (PAN) in Aussenluft. *Staub-Reinh. Luft* 40, 243-244 (1980).
- (11) Hanssen, J.E.
Sivertsen, B. Bamble-undersøkelsen. Måling av luftforurensning i Grenland 1975/1976. Lillestrøm 1977. (NILU OR 2/77.)
- (12) Bruckmann, P.
Mülder, W. Die Messung von Peroxiacetylnitrat (PAN) in der Aussenluft - Verfahren und erste Ergebnisse. *Schriftenreihe der Landesanstalt für Immissionsschutz des Landes Nordrhein-Westfalen* 47, 30-41 (1979).
- (13) Bruckmann, P.
Eynck, P. Messung von Photooxidantien (Ozon und PAN) im Rhein-Ruhrgebiet. I: *Photochemische Luftverunreinigungen in der Bundesrepublik Deutschland*. Düsseldorf, VDI, 1980.
- (14) Nielsen, T.
Samuelsson, U.
Grennfelt, P.
Lund Thomsen, E. Peroxyacetyl nitrate in long-range transported polluted air. *Nature* 293, 553-555 (1981).
- (15) Wathne, B.M. Analysemetode for peroksyacetylnitrat (PAN). Lillestrøm 1976. (NILU forskrift FOG 3/76.)
- (16) Spicer, C.W.
Holdren, H.W.
Keigley, G.W. The ubiquity of peroxyacetyl nitrate in the lower atmosphere. Columbus, Ohio, Battelle Columbus Laboratories, 1982.
- (17) Schjoldager, J.
Dreiem, R.
Gundersen, G.
Stige, L.
Tveita, B. Målinger av ozon i nedre Telemark, Oslo og Oslofjorden sommeren 1980. Lillestrøm 1981. (Statlig program for forurensningsovervåking, rapport nr. 19/81, NILU OR 42/81.)
- (18) Schjoldager, J.
Dreiem, R.
Johannessen, T.
Stige, L.
Tveita, B. Målinger av ozon på Sørlandet og Østlandet somrene 1981-82. Lillestrøm 1983. (Under utarbeidelse.)

- (19) Schjoldager, J.
Stige, L. Målinger av ozon i nedre Telemark, Oslofjorden og Oslo sommeren 1979. Lillestrøm 1980. (NILU OR 5/80.)
- (20) Krieg, R. Enhetlige nordiska ventilationsklimatologier. Slutrapport från ett nordiskt forskningsprosjekt. Helsinki, 1977. (NORDFORSK, Miljö-
vårdssekretariatet, publikation 1977:1.)
- (21) Schjoldager, J. Estimates of the effect of local precursor control on the ambient ozone concentration in Oslo. Lillestrøm 1982. (NILU TR 8/82.)
- (22) Gay, B.W.
Noonan, R.C.
Bufalini, J.J.
Hanst, P.L. Photochemical synthesis of peroxyacyl nitrates in gas phase via chlorine-aldehyde reaction. *Environ. Sci. Technol.* 10, 82-85 (1976).
- (23) Nielsen, T.
Hansen, A.M.
Lund Thomsen, E. A convenient method for preparation of pure standards of peroxyacetyl nitrate for atmospheric analysis. *Atmos. Environ.* 16, 2447-2450 (1982).
- (24) Wathne, B.M.
Stray, H. Analysemetode for peroksyacetylnitrat (PAN). Lillestrøm 1981. (NILU forskrift FOG 3/81.)
- (25) Hov, Ø. The effect of chlorine on the formation of oxidants in southern Telemark, Norway. Lillestrøm 1983. (NILU Oppdragsrapport, under utarbeiding.)

VEDLEGG A
PRØVETAKING, ANALYSE OG
KALIBRERING

PRØVETAKING, ANALYSE OG KALIBRERING

Prøvetaking

Utstyret består av en automatisk prøvetaker med pumpe som suger luften gjennom en åtte-kanals ventil og en 5 ml "sløyfe". I normalstilling blåses luften ut, men hvert 16.minutt tas en prøve ved at ventilen skifter stilling og luftvolumet i sløyfen sendes inn i gasskromatografen.

Analyse

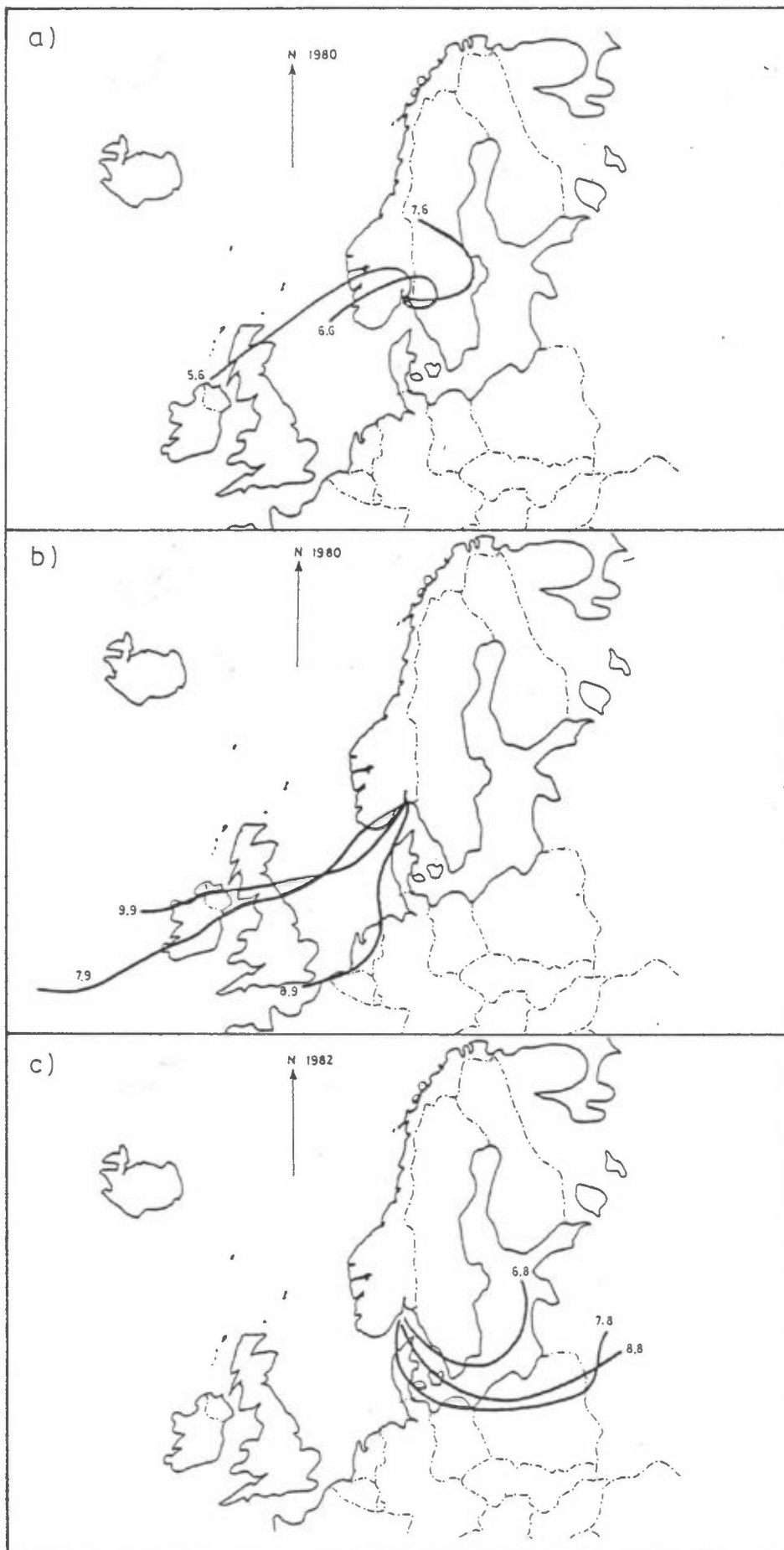
Analysen foretas med gasskromatograf med "electron capture" detektor, ECD (Ni^{63}). Kolonnen er av glass (0.5 m x 4 mm i.d.), silanisert med 5% DMCS og pakket med 5% Carbowax 400 på Diatomite CQ 100-120 mesh. Analysetemperatur er 35°C . Nitrogen brukes som bæregass med en volumstrøm på 80 ml/min.

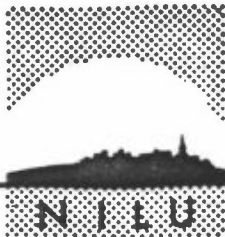
Kalibrering

Til kalibrering må PAN laboratoriefremstilles, fordi det er ustabil og derfor ikke vanlig handelsvare. Fram til september 1980 ble PAN framstilt på NILU ved klor-initiert fotolyse av acetyldehyd i nærvær av NO_2 /luft (22). Konsentrasjonen av PAN ble bestemt ved IR-spektroskopi.

Etter september 1980 ble PAN i løsningsmiddel skaffet fra Forsøgsanlæg RISØ, Danmark, der det var framstilt etter en nylig utviklet metode (23). PAN-løsningen ble rensert på NILU med høytrykksvæskerkromatografi. Deretter ble PAN hydrolysert i sterk basisk løsning, slik at nitritt-innholdet i hydrolysatet gir et mål for PAN-innholdet. Nitrittinholdet ble bestemt ved ionekromatografi (23,24).

VEDLEGG B
TRAJEKTORIER (VINDBANER) I DE SISTE 96
TIMER I 850 MB-NIVÅ FOR
5-8 JUNI 1980
7-9 SEPTEMBER 1980
6-8 AUGUST 1982.
(KILDE: METEOROLOGISK INSTITUTT).





NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING

TLF. (02) 71 41 70

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

RAPPORTTYPE Oppdragsrapport	RAPPORT NR. OR 27/83	ISBN--82-7247- 387-9
DATO APRIL 1983	ANSV.SIGN. B.Ottar	ANT. SIDER 37
TITTEL Målinger av peroksyacetylnitrat (PAN) i Oslo og nedre Telemark 1980-82.		PROSJEKTLEDER B.M.Wathne, J.Schioldager
FORFATTER(E) J.Schjoldager, B.M.Wathne, D.Brenna, Ø.Hov T.Johannessen, L.Stige, B.Tveita.		NILU PROSJEKT NR. 0-8214
OPPDRAUGSGIVER Statens forurensningstilsyn		TILGJENGELIGHET** A
3 STIKKORD (å maks. 20 anslag) PAN Oksydanter		OPPDRAUGSGIVERS REF.
Luftkvalitet		
REFERAT (maks. 300 anslag, 5-10 linjer) Målinger av PAN er gjort i Maridalen (Oslo) i 1980-81 og på Klyve (nedre Telemark) i 1982. Høyeste timesverdi var $68 \mu\text{g}/\text{m}^3$, målt på Klyve i 1982. Det var 23 timer med konsentrasjon over $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Høyeste timesverdi i Maridalen var $28 \mu\text{g}/\text{m}^3$, målt i 1980. De fleste høye verdier ble målt ved vindretninger som også er typiske for høye ozonkonsentrasjoner. Enkelte episoder er drøftet nærmere.		
TITLE Measurements of PAN in Oslo and southern Telemark 1980-82.		
ABSTRACT (max. 300 characters, 5-10 lines. PAN measurements at Klyve, southern Telemark, in 1982 showed a maximum peak concentration of $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (18 ppb) and maximum hourly concentration of $68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (13,6 ppb). The highest hourly concentration in Oslo was $28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (5,6 ppb), measured in 1980. Situations with high PAN concentrations have been examined with respect to local and large scale weather-conditions.		

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