

FOTOKJEMISKE OKSYDANTER I GRENLAND  
MODELLBEREGNINGER

VEDLEGG

|  |    |
|--|----|
| VEDLEGG A: Utslipp av hydrokarboner, karbonmonoksyd<br>og nitrogenoksyder..... | 3  |
| VEDLEGG B: Beregning av fotokjemiske reaksjoner.....                           | 31 |
| VEDLEGG C: Spredning av forurensninger.....                                    | 49 |
| VEDLEGG D: Langtransport av oksydanter.....                                    | 77 |



## VEDLEGG A

### UTSLIPP AV HYDROKARBONER, KARBONMONOKSYD OG NITROGENOKSYDER

#### INNHold

- A1 : Utslipp fra arealkilder
- A1.1 : Hydrokarboner fra antropogene kilder
- A1.2 : Hydrokarboner fra naturlige kilder
- A1.3 : Karbonmonoksyd
- A1.4 : Nitrogenoksyder
- A1.5 : Fordeling av midlere døgnutslipp i beregnings-  
området
- A2 : Utslipp fra punktkilder
- A3 : Referanser



UTSLIPP AV HYDROKARBONER, KARBONMONOKSYD OG NITROGENOKSYDER

A1 UTSLIPP FRA AREALKILDER

A1.1 Hydrokarboner fra antropogene kilder

Alle antropogene hydrokarboner (HC) henføres i beregningene til følgende typer:

Ikke-reaktiv  
Formaldehyd  
Acetaldehyd  
N-butan  
Etylen  
Xylen  
Propylen

I tabell A1 er det gitt de antropogene HC-utslippene i Grenland som angitt i SFTs årsrapport for 1977 (1) med det tillegg at trafikkutslippene er fordelt på bensin og diesel ut fra følgende opplysninger fra SFT:

Salg av diesel i 1977 : 18300 m<sup>3</sup>  
Utslipp HC fra diesel : 39 kg/m<sup>3</sup>

Dette gir et utslipp fra diesel på 2.0 tonn/døgn. En antar at dette også inkluderer skip. Utslipet fra bensinbiler blir satt lik 4.5 tonn/døgn.

Tabell A1: Utslipp av hydrokarboner, Grenland 1977.

| Type              | Utslipp (tonn/døgn) |
|-------------------|---------------------|
| Bensin            | 4.5                 |
| Diesel            | 2.0                 |
| Forbrenning, olje | 0.4                 |
| Maling, lakk      | 2.5                 |
| Lagring           | 0.8                 |
| Renseri           | 0.2                 |
| SUM               | 10.4                |

I tabell A2 er det gitt fordeling av hver utslippstype på de ulike hydrokarboner (vekt %). Denne tabellen er basert på litteraturstudier (2,3,4) og et visst skjønn.

Tabell A2: Fordeling (vekt %) for hydrokarboner, Grenland.

|                   | Ikke-reaktiv | Formaldehyd | Acetaldehyd | n-butan | Etylen | Xylen | Propylen | Sum |
|-------------------|--------------|-------------|-------------|---------|--------|-------|----------|-----|
| Bensin            | 18           | 1           | 1           | 20      | 20     | 20    | 20       | 100 |
| Diesel            | 12           | 2           | 1           | 15      | 15     | 25    | 30       | 100 |
| Forbrenning, olje | 70           | 0           | 0           | 10      | 10     | 5     | 5        | 100 |
| Maling, lakk      | 17           | 1           | 2           | 10      | 15     | 50    | 5        | 100 |
| Lagring           | 5            | 0           | 0           | 50      | 30     | 10    | 5        | 100 |
| Renseri           | 50           | 0           | 0           | 10      | 30     | 5     | 5        | 100 |

Basert på tabell A1 og A2 kan utslippene i Grenland fordeles på de aktuelle hydrokarboner. Dette er gjort i tabell A3.

Tabell A3: Utslipp (kg/døgn) av hydrokarboner, Grenland.

|                   | Ikke-reakt. | Formaldehyd | Acetaldehyd | n-butan | Etylen | Xylen | Propylen | Sum   | % vekt |
|-------------------|-------------|-------------|-------------|---------|--------|-------|----------|-------|--------|
| Bensin            | 810         | 45          | 45          | 900     | 900    | 900   | 900      | 4500  | 43.3   |
| Diesel            | 240         | 40          | 20          | 300     | 300    | 500   | 600      | 2000  | 19.2   |
| Forbrenning, olje | 280         | 0           | 0           | 40      | 40     | 20    | 20       | 400   | 3.9    |
| Maling, lakk      | 425         | 25          | 50          | 250     | 375    | 1250  | 125      | 2500  | 24.0   |
| Lagring           | 40          | 0           | 0           | 400     | 240    | 80    | 40       | 800   | 7.7    |
| Renseri           | 100         | 0           | 0           | 20      | 60     | 10    | 10       | 200   | 1.9    |
| SUM               | 1895        | 110         | 115         | 1910    | 1915   | 2760  | 1695     | 10400 | 100.0  |
| % vekt            | 18.2        | 1.1         | 1.1         | 18.4    | 18.4   | 26.5  | 16.3     | 100.0 |        |

Utslippene varierer over året, uken og døgnet. Årsvariasjonen vil i hovedsak gjelde kategorien "Forbrenning, olje". En vil foreslå at en ikke tar hensyn til årsvariasjoner, fordi økt fyringsbehov om vinteren muligens kompenseres av større generell aktivitet (f.eks. trafikk) om sommeren.

Variasjonen over uken er estimert på grunnlag av trafikktellingsdata (5). For virksomhet som ikke er trafikkavhengig, kjenner en ikke til ukevariasjonen. En vil foreslå at ukevariasjonen for alle utslipp settes lik trafikk-variasjonen, gitt i tabell A4.

Tabell A4: Utslippsfaktor for ukedagene.

|         |      |
|---------|------|
| Mandag  | 1.05 |
| Tirsdag | 1.05 |
| Onsdag  | 1.1  |
| Torsdag | 1.1  |
| Fredag  | 1.1  |
| Lørdag  | 0.8  |
| Søndag  | 0.8  |

Variasjonen over døgnet er estimert for trafikkutslippene (5). For andre utslipp har en også antatt en viss døgnavariasjon. I tabell A5 er døgnavariasjonen gitt ved at hver time er tilordnet en faktor  $f$ , som gir grunnlag for beregning av utslippet på følgende måte:

$$\text{Utslipp (kg/h)} = \text{Utslipp (kg/døgn)} f/24$$

Tabell A5: Utslippsvariasjon over døgnet.

|                  |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Klokkeslett      | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  | 11  | 12  | 13  | 14  | 15  | 16  | 17  | 18  | 19  | 20  | 21  | 22  | 23  | 24  |
| Trafikk          | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.3 | 0.1 | 0.3 | 0.9 | 1.1 | 1.1 | 1.2 | 1.4 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.9 | 1.6 | 1.6 | 1.5 | 1.3 | 1.2 | 0.9 | 0.7 | 0.4 |
| Annen virksomhet | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.3 | 0.3 | 1.0 | 1.0 | 1.2 | 1.2 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.2 | 1.2 | 1.0 | 1.0 | 0.8 | 0.8 | 0.6 | 0.6 |

For "Bensin" og "Diesel" brukes faktoren for "Trafikk". For de andre utslippene brukes faktoren for "Annen virksomhet". En antar at døgnvariasjonen i tabell 5 kan brukes for alle ukedagene.

I tillegg til utslippene ovenfor var det ekstraordinære etylenutslipp på Rafnes 29-31.7.78. Ca 300 kg etylen pr. time ble sloppet ut fra 29.7 kl 09 til 30.7 kl 02 og i en 3½ times periode (ikke tidfestet) den 31.7.

Den romlige fordeling av HC-utslippene blir beregnet på grunnlag av trafikk- og befolkningsdata. I figur A1 og A2 er det gitt fordeling på rutenettet (1x1 km) av folketall og bil-km pr. døgn, utarbeidet av SFT, Porsgrunn.

Salg av bensin og diesel var i 1977 (6):

Bensin 47600 m<sup>3</sup>  
Diesel 18300 "

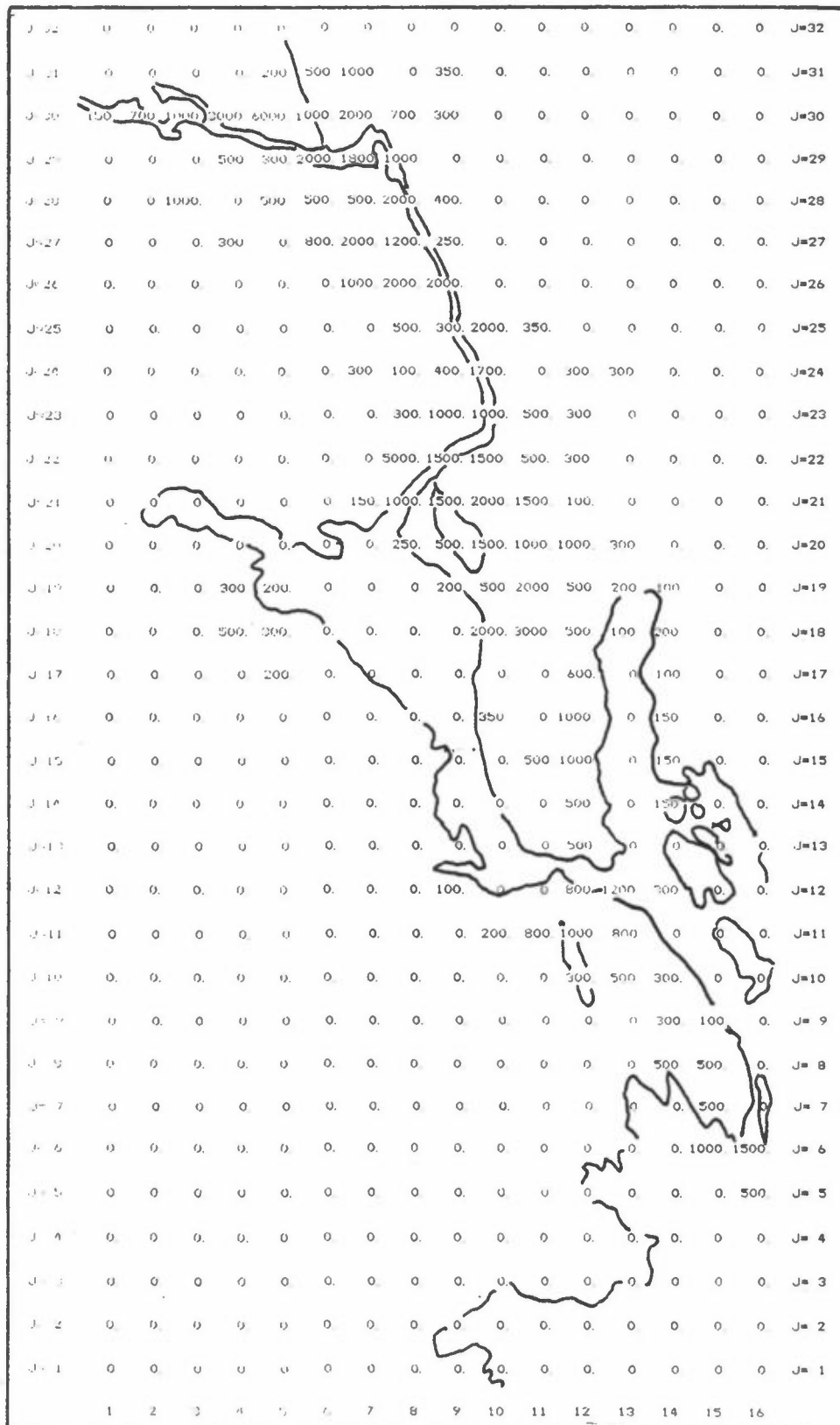
Forbruk av bensin og diesel regnes til henholdsvis 0.12 l/km og 0.25 l/km (7).

|                                     |                      |             |           |                       |       |
|-------------------------------------|----------------------|-------------|-----------|-----------------------|-------|
| Bensin:                             | 47600 m <sup>3</sup> | á 0.12 l/km | tilsvarer | 1087000 km/døgn       |       |
| Diesel:                             | 18300 m <sup>3</sup> | á 0.25 l/km | tilsvarer | 201000 km/døgn        |       |
|                                     |                      |             | SUM       | 1288000 km/døgn       |       |
| Herav lokalt kjørt (iflg. rutekart) |                      |             |           | <u>875000 km/døgn</u> | (68%) |
| Rest                                |                      |             |           | <u>413000 km/døgn</u> | (32%) |

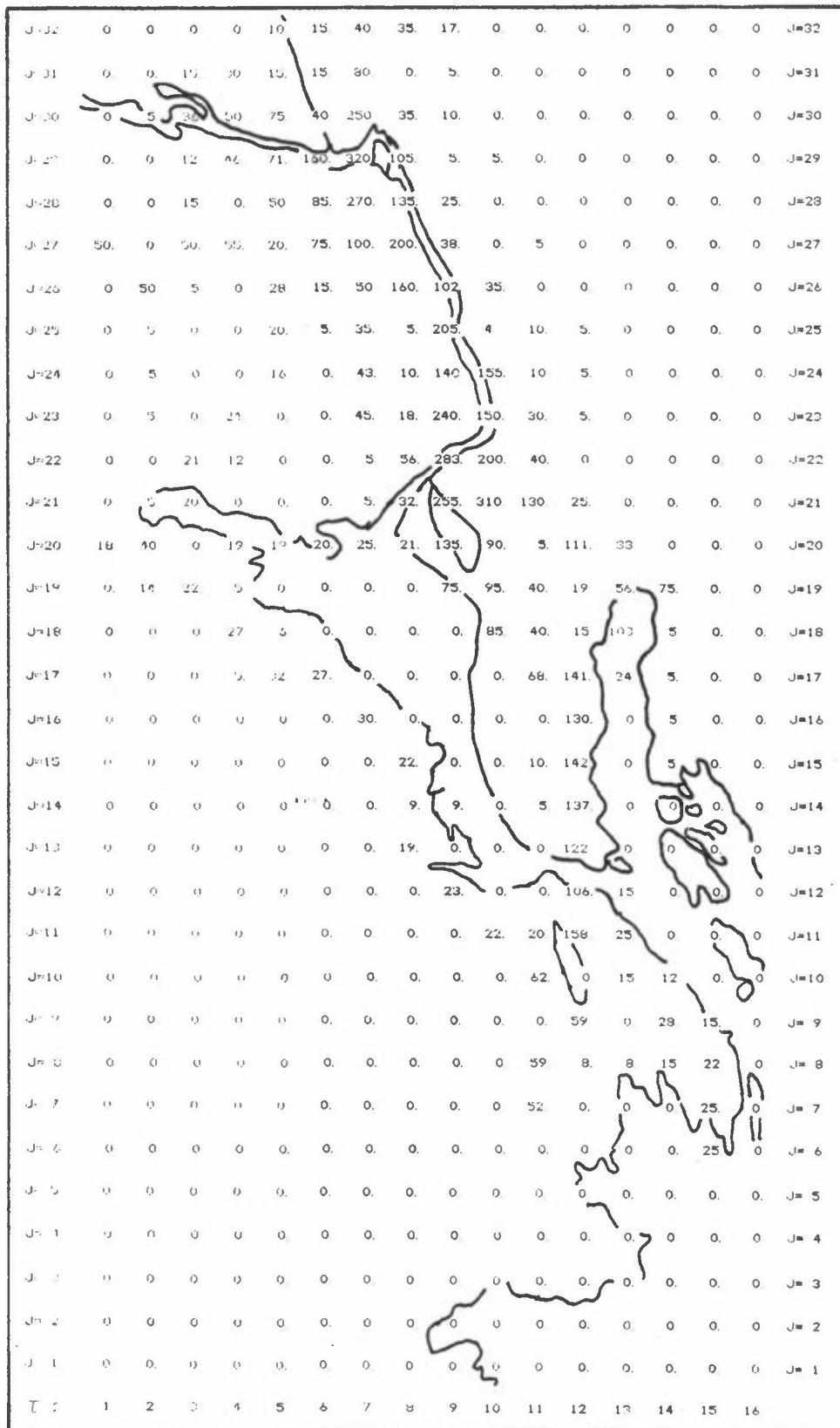
Av den samlede trafikk regnes altså 68% kartlagt ut fra trafikktegninger og fordeles etter rutekartet for bil-km. Resten (32%) fordeles proporsjonalt med folketallet i hver rute. Dette gjelder kategoriene "Bensin" og "Diesel" i tabell A1. De øvrige kategoriene fordeles utelukkende etter folketallet.

Den enkleste måten å vise den nøyaktige beregningsmåten, er antakelig å ta et praktisk eksempel:





Figur A1: Innbyggertallet, Bamble, Porsgrunn og Skien innen hver km<sup>2</sup> (ajourført) 1978.



Figur A2: Antall bil-km/døgn for hver km<sup>2</sup>.  
 Totalt antall bil-km/døgn : 875360.  
 Enhet: 100 bil-km/døgn.

"Beregn utslippet av etylen i rute "Brevikbrua sør", (I=12,J=11) som har 1000 innbyggere og 15750 bil-km/døgn, onsdag kl.16".

I alle rutene er det 89400 innbyggere og 875360 bil-km/døgn. Den aktuelle ruta har altså 1.12% av befolkningen og 1.80% av antall bil-km/døgn.

Et totalutslipp av hydrokarboner fra "Bensin" på 4.5 tonn/døgn gir følgende bidrag i ruta:

$$\begin{aligned} 4500 \cdot 0.68 \cdot 0.0180 &= 55.1 \text{ kg/døgn} \\ 4500 \cdot 0.32 \cdot 0.0112 &= \underline{16.1 \text{ kg/døgn}} \\ \text{SUM} &= \underline{71.2 \text{ kg/døgn}} \end{aligned}$$

Alle utslippskategoriene (tabell A1) gir bidrag i ruta som vist i tabell A6.

Tabell A6: Totalt HC-utslipp i "Brevikbrua sør".

|                   | Totalt utslipp av HC (tonn/døgn) | Utslipp i "Brevikbrua sør" kg/døgn |                         |      |
|-------------------|----------------------------------|------------------------------------|-------------------------|------|
|                   |                                  | Fordelt etter bil-km               | Fordelt etter folketall | Sum  |
| Bensin            | 4.5                              | 55.1                               | 16.1                    | 71.2 |
| Diesel            | 2.0                              | 24.5                               | 7.2                     | 31.7 |
| Forbrenning, olje | 0.4                              | 0                                  | 4.5                     | 4.5  |
| Maling, lakk      | 2.5                              | 0                                  | 28.0                    | 28.0 |
| Lagring           | 0.8                              | 0                                  | 9.0                     | 9.0  |
| Renseri           | 0.2                              | 0                                  | 2.2                     | 2.2  |

De ulike utslippskategoriene har ikke samme hydrokarbon-sammensetning (tabell A2). Utslippet av etylen beregnes ved å bruke kolonnen for vektfraksjon etylen (tabell A2). Utslippet onsdag kl. 16 beregnes ved å bruke faktoren for onsdag, som er lik 1.1 (tabell A4), og faktorene for kl. 16, som er lik 1.6 for "Bensin" og "Diesel" og 1.4 for de andre utslippskategoriene (tabell A5). Beregningene er sammenfattet i tabell A7 nedenfor.

Tabell A7: Beregning av etylenutslipp onsdag kl. 16.

|                   | Utslipp HC<br>kg/døgn | Vekt %<br>etylen | Skalerings<br>faktorer<br>uke, time | Utslipp etylen<br>onsdag kl. 16<br>kg/h |
|-------------------|-----------------------|------------------|-------------------------------------|---|
| Bensin            | 71.2                  | 20               | 1.1, 1.6                            | 1.04                                    |
| Diesel            | 31.7                  | 15               | - " -                               | 0.35                                    |
| Forbrenning, olje | 4.5                   | 10               | 1.1, 1.4                            | 0.03                                    |
| Maling, lakk      | 28.0                  | 15               | - " -                               | 0.27                                    |
| Lagring           | 9.0                   | 30               | - " -                               | 0.17                                    |
| Renseri           | 2.2                   | 30               | - " -                               | 0.04                                    |
| Sum               |                       |                  |                                     | 1.91                                    |

#### A1.2 Hydrokarboner fra naturlige kilder

Utslipp av terpenener fra barskog i Grenland er anslått til 600  $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ , som tilsvarer 0.5  $\mu\text{g}/\text{g h}$  ut fra en nålevekt på 1200  $\text{g}/\text{m}^2$  (8).

I figur A3 er skogdekningsgraden (0-9) estimert for hver  $\text{km}^2$ . Midlere skogdekningsgrad blir 4.6, dvs. 46% av hver  $\text{km}^2$  er i middel dekt av skog.

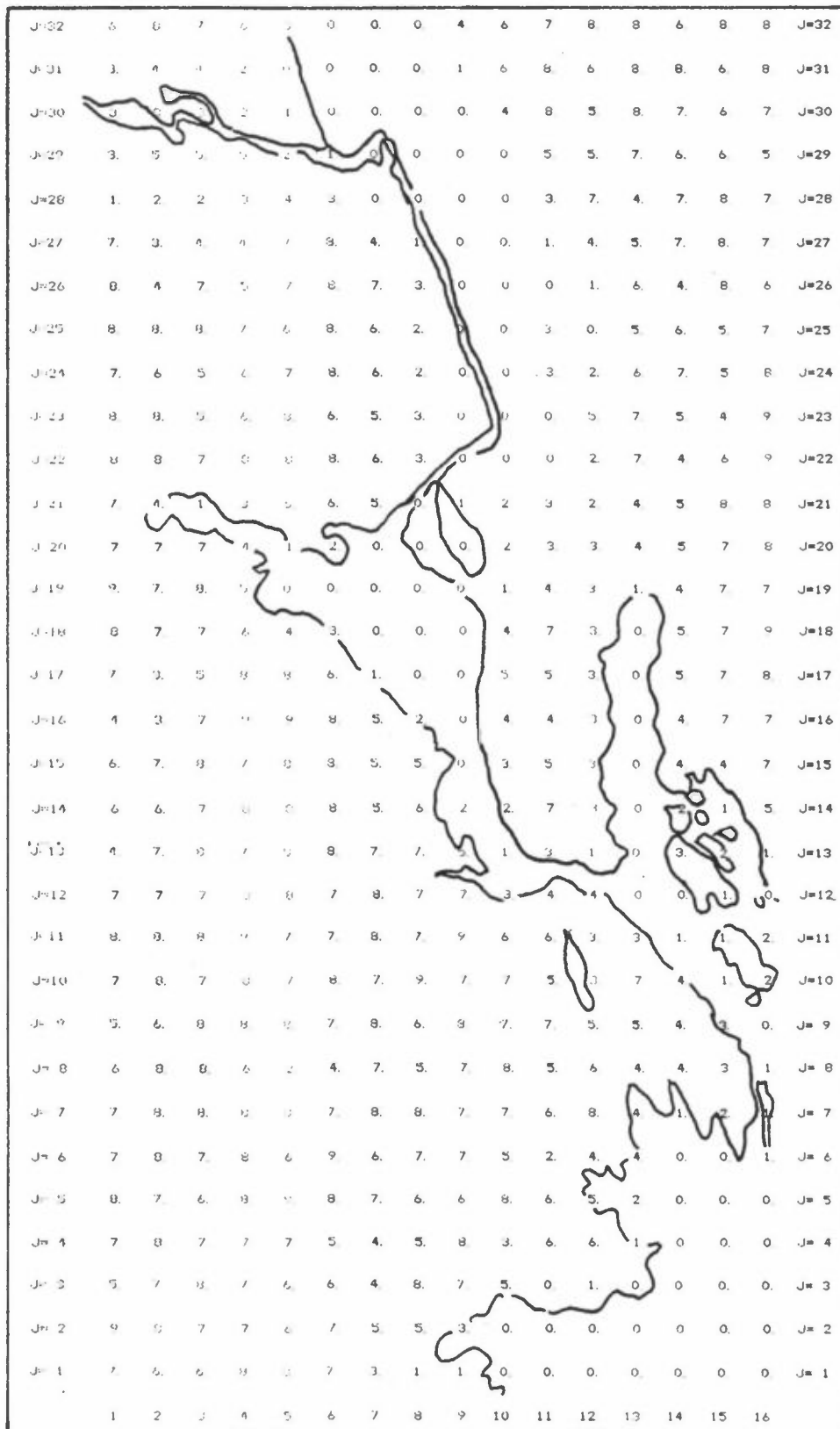
Over hele området (528  $\text{km}^2$ ) blir utslippet etter dette:

$$600 \cdot 528 \cdot 9.46 \cdot 10^{-6} \cdot 24 = \underline{3.5} \text{ (benevning: tonn/døgn)}$$

Terpenener kan ikke inkluderes direkte i modellberegningene, fordi den kjemiske nedbrytningsmekanismen ikke er tilstrekkelig kjent.

Imidlertid er det ønskelig at en vurdering foretas for terpeners virkning på ozondannelsen ved hjelp av modellberegninger. En metode, som er svært unøyaktig, men som lar seg gjennomføre teknisk, er følgende:

Terpeners "fotokjemiske reaktivitet" sammenliknes med de hydrokarbonene som er inkludert i modellen. Totalutslippet



Figur A3: Estimat av skogdekningsgrad (0-9) for hver km<sup>2</sup>, Grenland.

av terpener, som er estimert til 3.5 tonn/døgn, omgjøres til ekvivalente utslipp av de andre hydrokarbonene, n-butan, etylen, xylen og propylen. Disse utslippene leses inn og fordeles over området etter rutenettet for skogdekningsgrad. Utslipppet antas å være konstant over døgnet og uavhengig av temperatur, i mangel av kvantitativ kunnskap om noe annet.

Som et første estimat er det regnet med et utslipp på 10% av totalmengden, 350 kg/døgn, for hver av hovedtypene av hydrokarboner.

### Al.3 Karbonmonoksyd

Som utslippsfaktor for bensin brukes 250 kg CO/m<sup>3</sup> bensin for biler av årgang før 1974, og 24% mindre dvs. 190 kg/m<sup>3</sup>, for biler av årgang 1974 og nyere (6). Hvis en regner at 65% av bilene er av årgang eldre enn 1974, blir det midlere utslippet 229 kg/m<sup>3</sup>, som tilsvarer 27.5 g/km ved et bensinforbruk på 0.12 l/km. Utslipppet fra diesel regnes lik 20 kg/m<sup>3</sup>.

Totalutslippet i Grenland blir da:

|         |   |                                       |
|---------|---|---------------------------------------|
| Bensin: | 47600 m <sup>3</sup> à 229 kg/m <sup>3</sup> , dvs. | 10900 tonn/år = 29.9 tonn/døgn        |
| Diesel: | 18300 m <sup>3</sup> à 20 kg/m <sup>3</sup> , dvs.  | <u>366 tonn/år = 1.0 tonn/døgn</u>    |
| Sum :   |   | <u>11266 tonn/år = 30.9 tonn/døgn</u> |

Fordeling på ruter skjer ved at 68% fordeles etter antall bil-km i hver rute og 32% etter folketallet i hver rute. Uke- og døgnavariasjonen blir som "Bensin" og "Diesel" under avsnittet om hydrokarboner (tabell A4 og A5).

### Al.4 Nitrogenoksyder

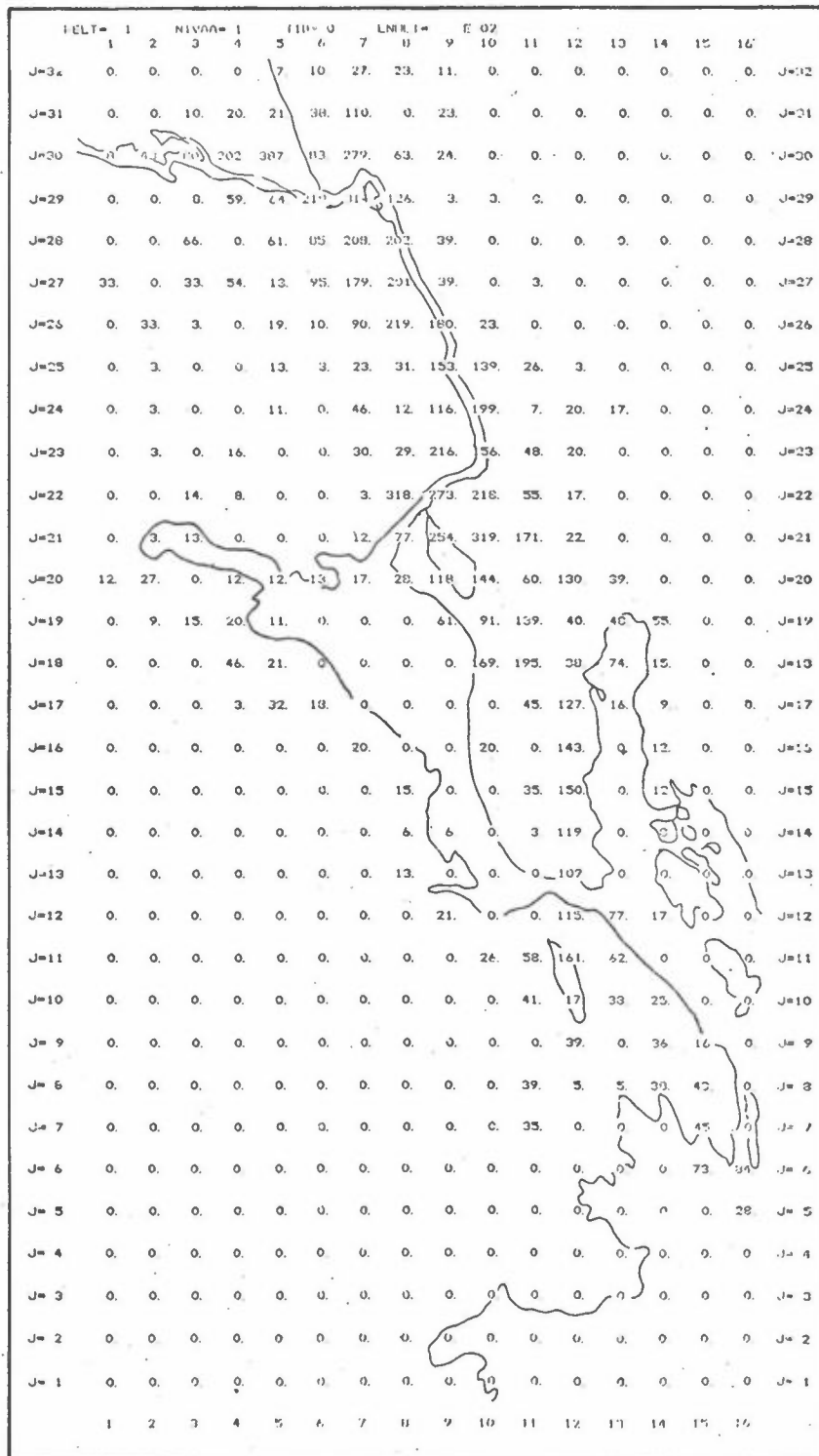
Totalt utslipp fra arealkildene er 1.6 tonn/døgn, regnet som N (1). Av dette kommer 0.8 tonn/døgn fra biltrafikk 0.5 tonn/døgn fra skipstrafikk og 0.3 tonn/døgn fra "Annen industri". Den geografiske fordelingen av de to siste kategoriene er ikke skikkelig kjent. En mulighet er å fordelt utslippene fra skip langs en linje fra Skien til Langesund. Utslippene er imidlertid ikke kontinuerlige, men kommer fra et relativt lite antall mobile punktkilder.

En vil her bruke den enkleste fordelingsmåte, som ikke er korrekt, men som antakelig ikke vil forårsake alvorlige feil i modellberegningene, nemlig å slå de tre kategoriene sammen og fordele 1.6 tonn/døgn, regnet som N, med 68% etter bil-km og 32 % etter befolkning, og med uke- og døgnvariasjon som "Bensin" og "Diesel". I alle tilfeller vil de stasjonære punktkildene for nitrogenoksyder være vesentlig større enn det som her er regnet som arealkilder, se pkt. A2.

Fordelingen mellom nitrogenmonoksyd (NO) og nitrogendioksyd (NO<sub>2</sub>) antas for arealkildene å være 95:5, regnet på volumbasis.

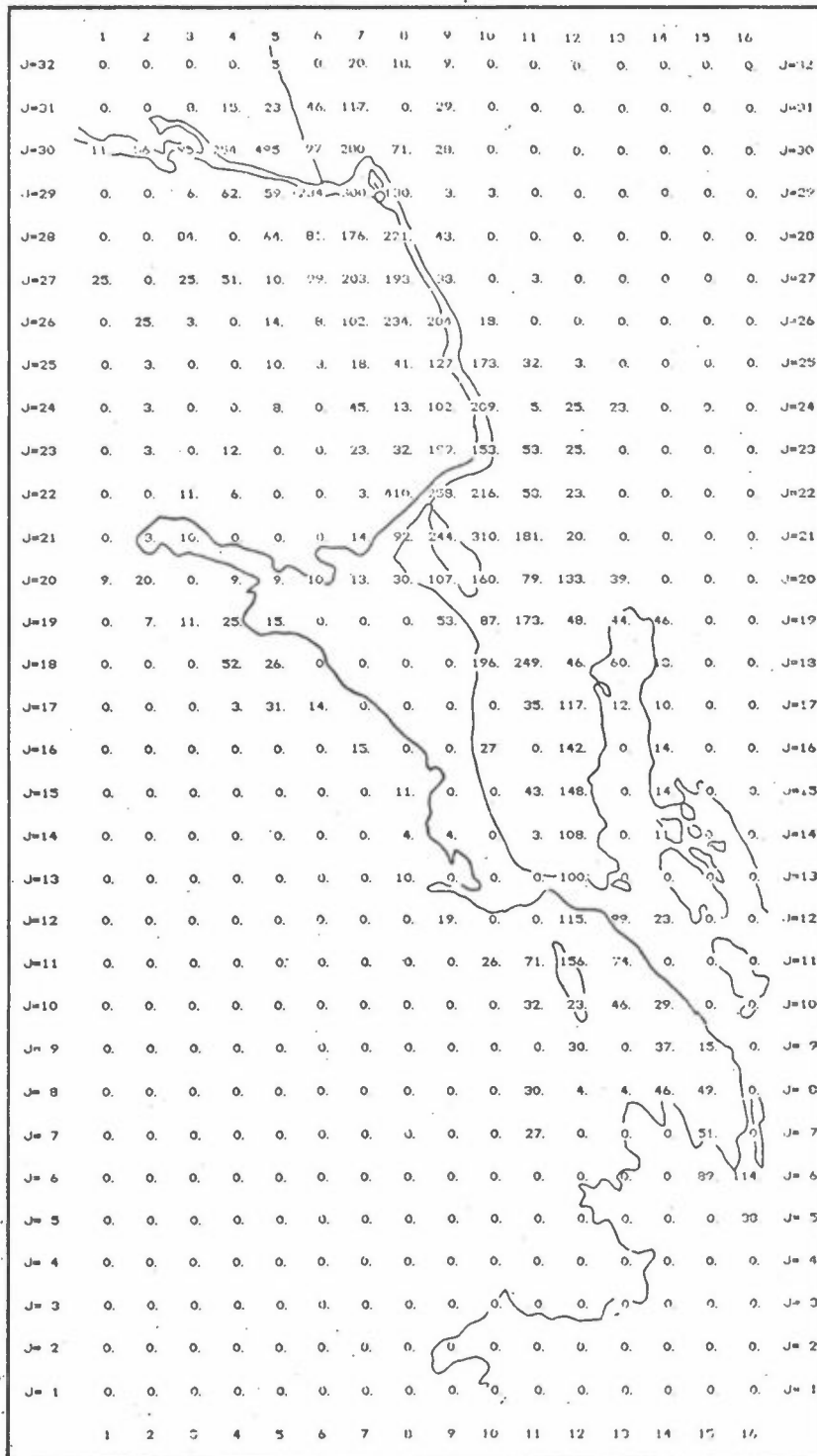
#### Al.5 Fordeling av midlere døgnutslipp i beregningsområdet

Siden utslippet er fordelt etter trafikk, befolkning og skogdekning, er det nødvendig med 19 utslippskart for å beskrive hele utslippsfeltet fra arealkildene i området. Utslippet varierer videre over uken, og på forskjellige måter over døgnet, slik at en fullstendig beskrivelse fra time til time over uken ville resultere i 3192 kart. I figur A4-A12 er det derfor vist midlere døgnutslippskart for hydrokarboner, CO og nitrogenoksyder.

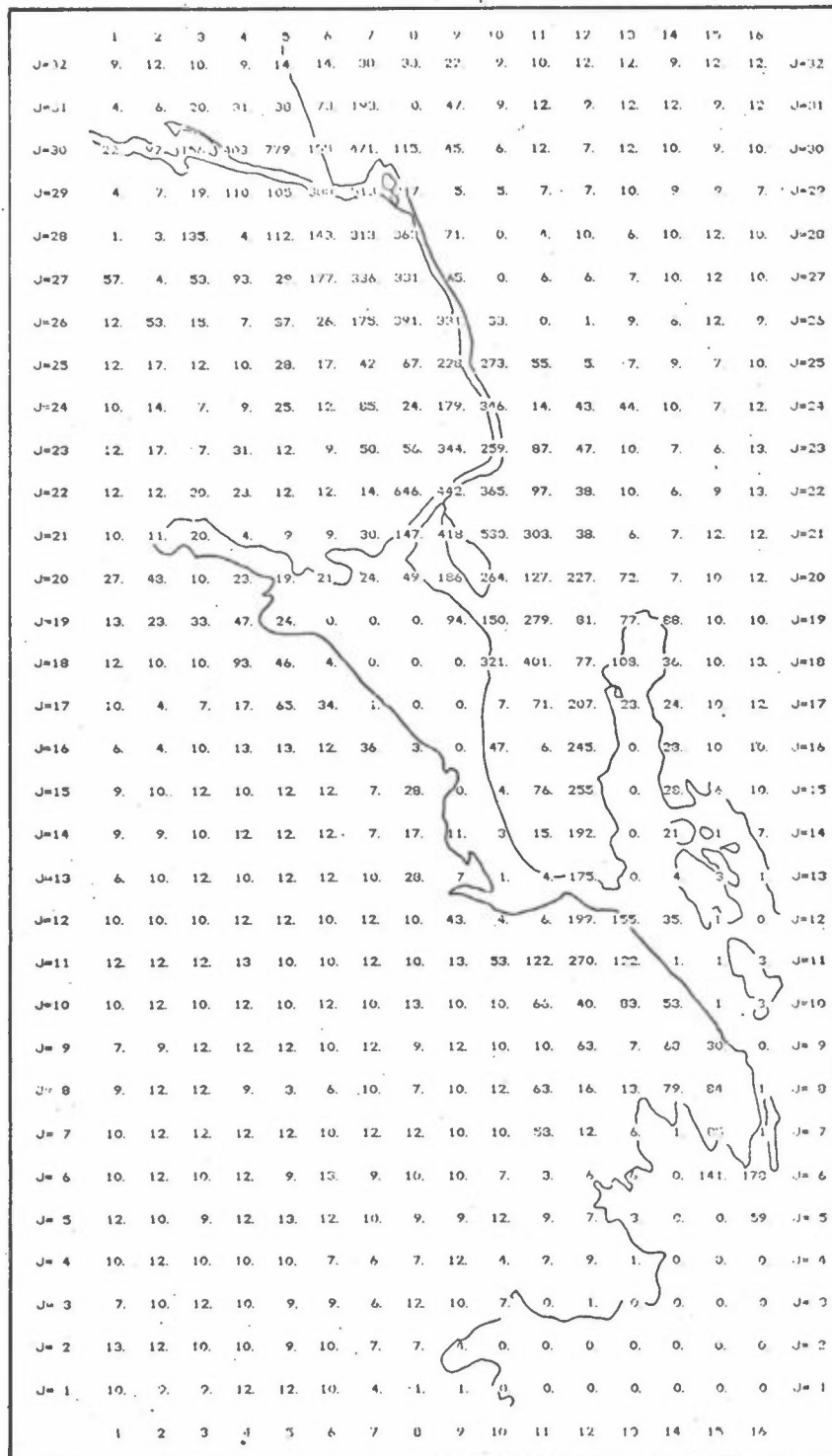


Figur A4: Midlere døgnutslipp av formaldehyd (CH<sub>2</sub>O) for hver km<sup>2</sup>.  
 Enhet: 10<sup>-2</sup> kg/døgn.

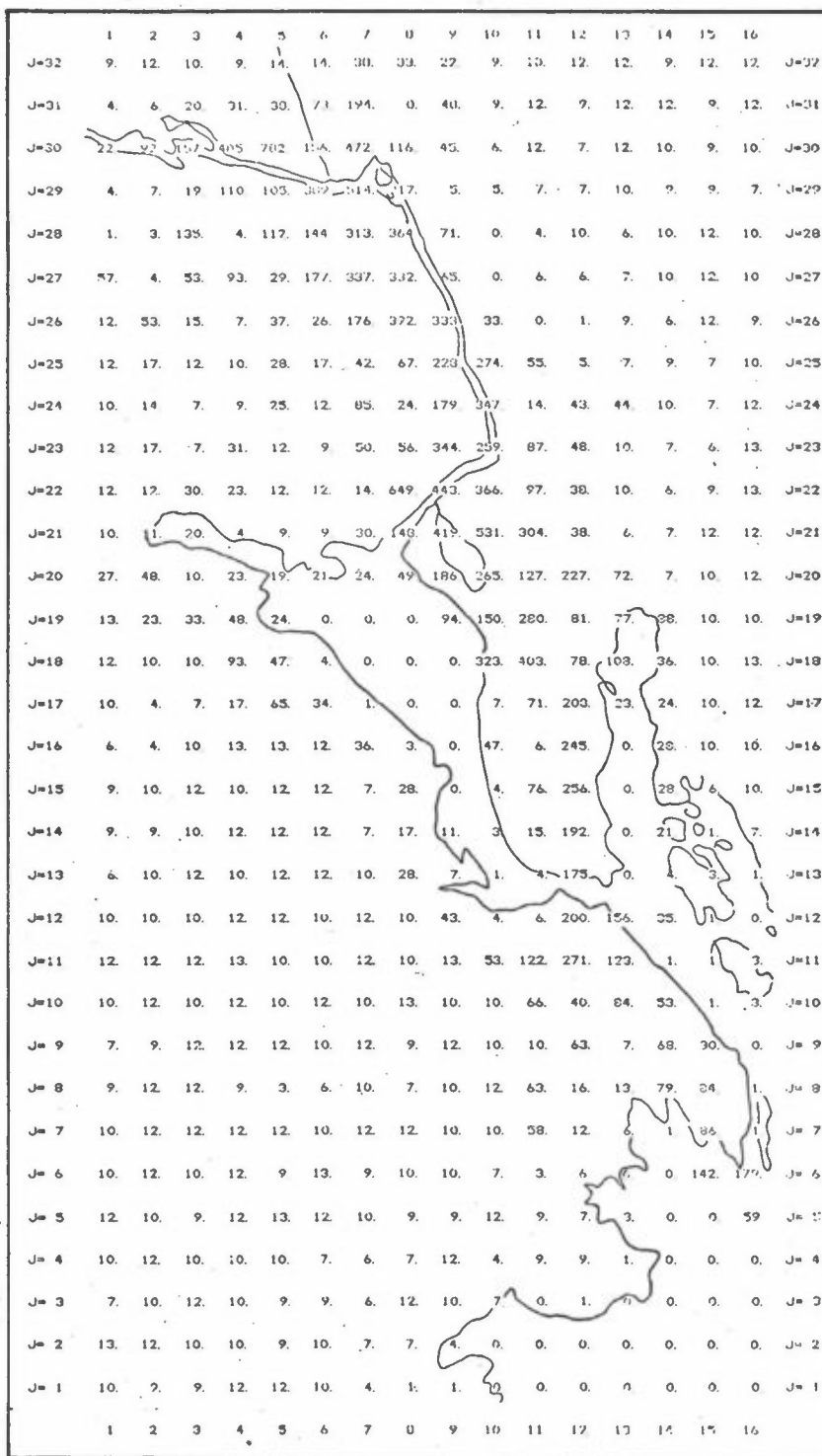




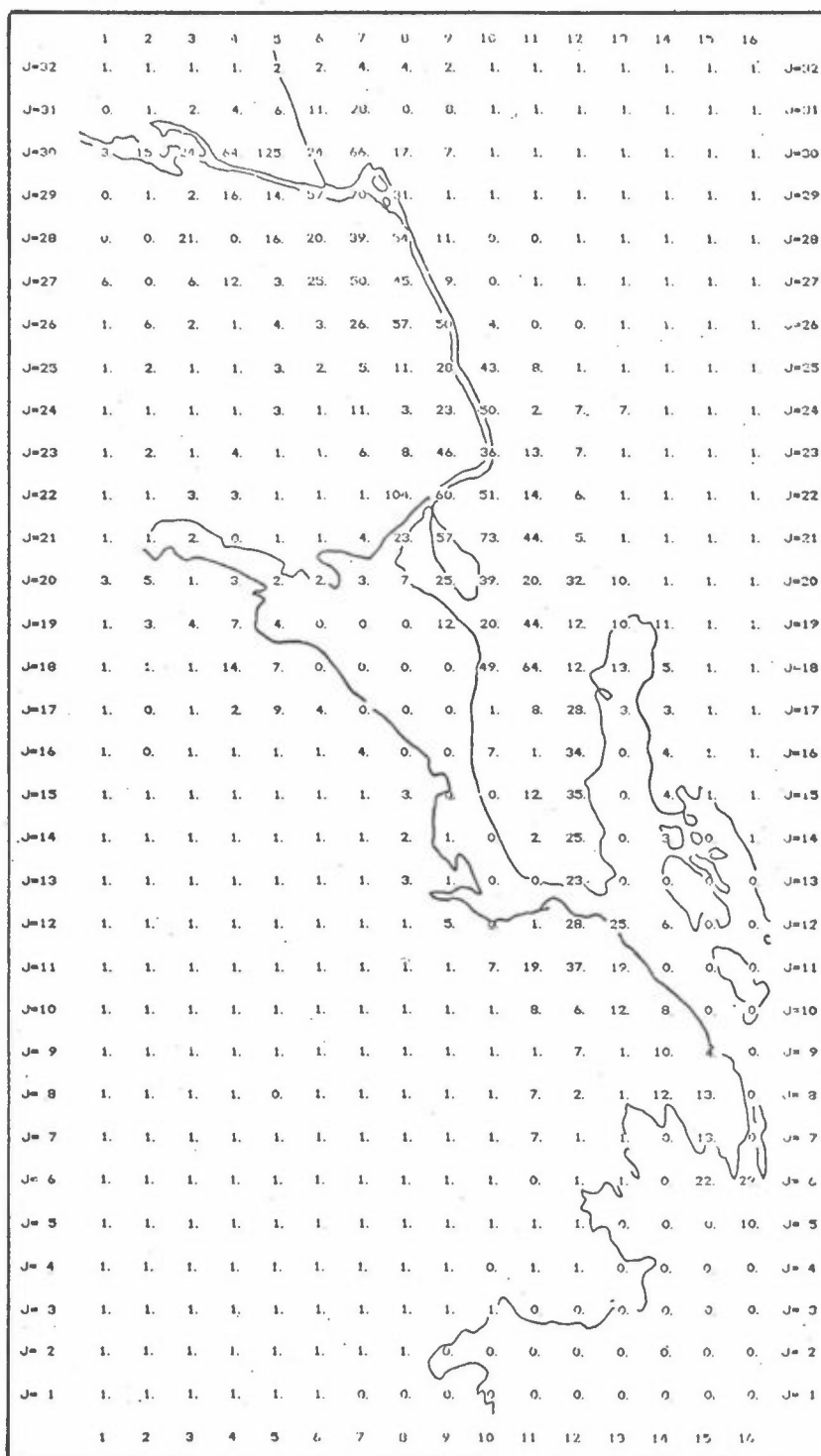
Figur A5: Midlere døgnutslipp av acetaldehyd ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) for hver  $\text{km}^2$ .  
 Enhet:  $10^{-2}\text{kg/døgn}$ .



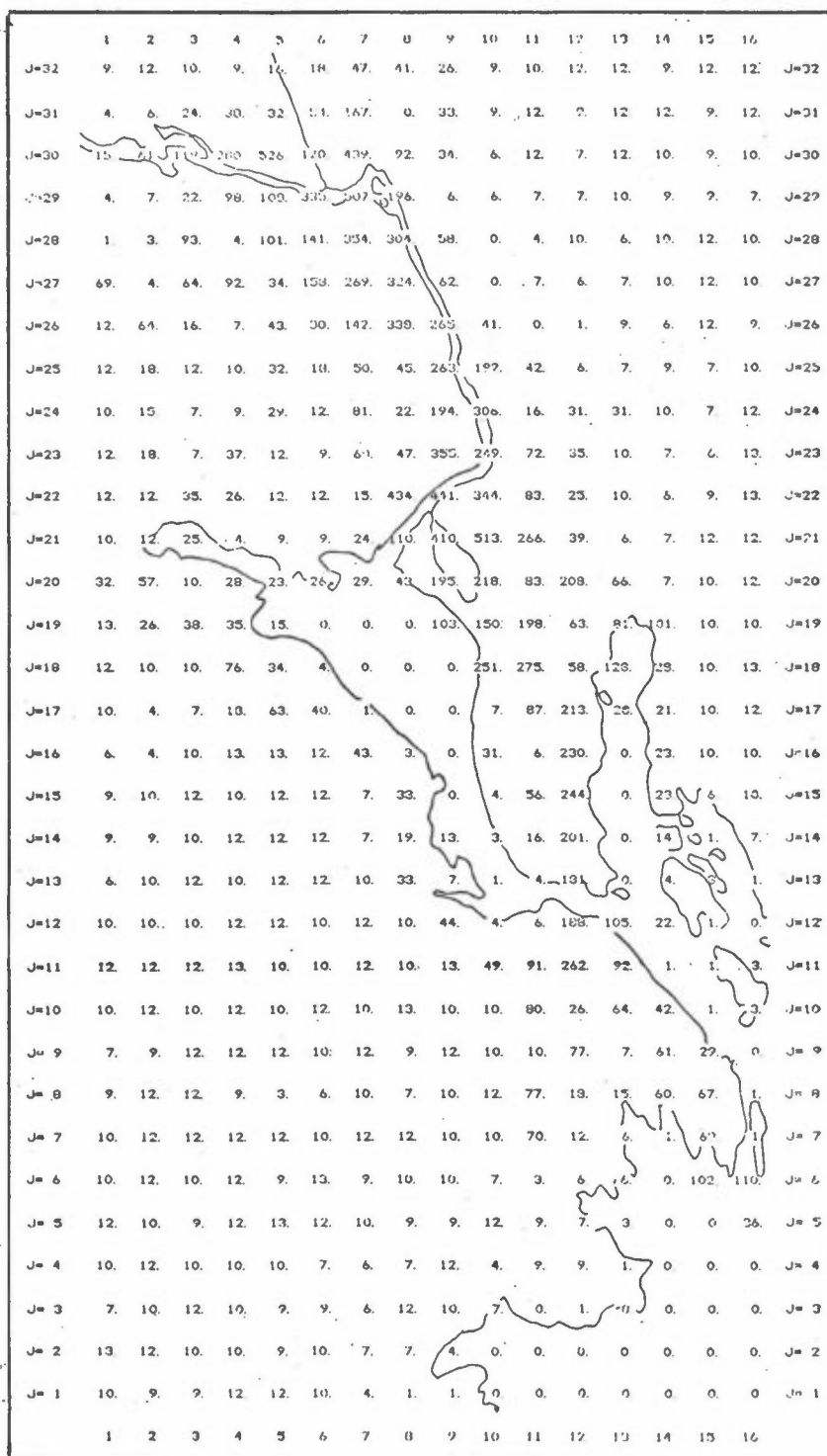
Figur A6: Midlere døgnutslipp av n-butan ( $C_4H_{10}$ ) for hver  $km^2$ .  
 Enhet:  $10^{-1}$  kg/døgn.



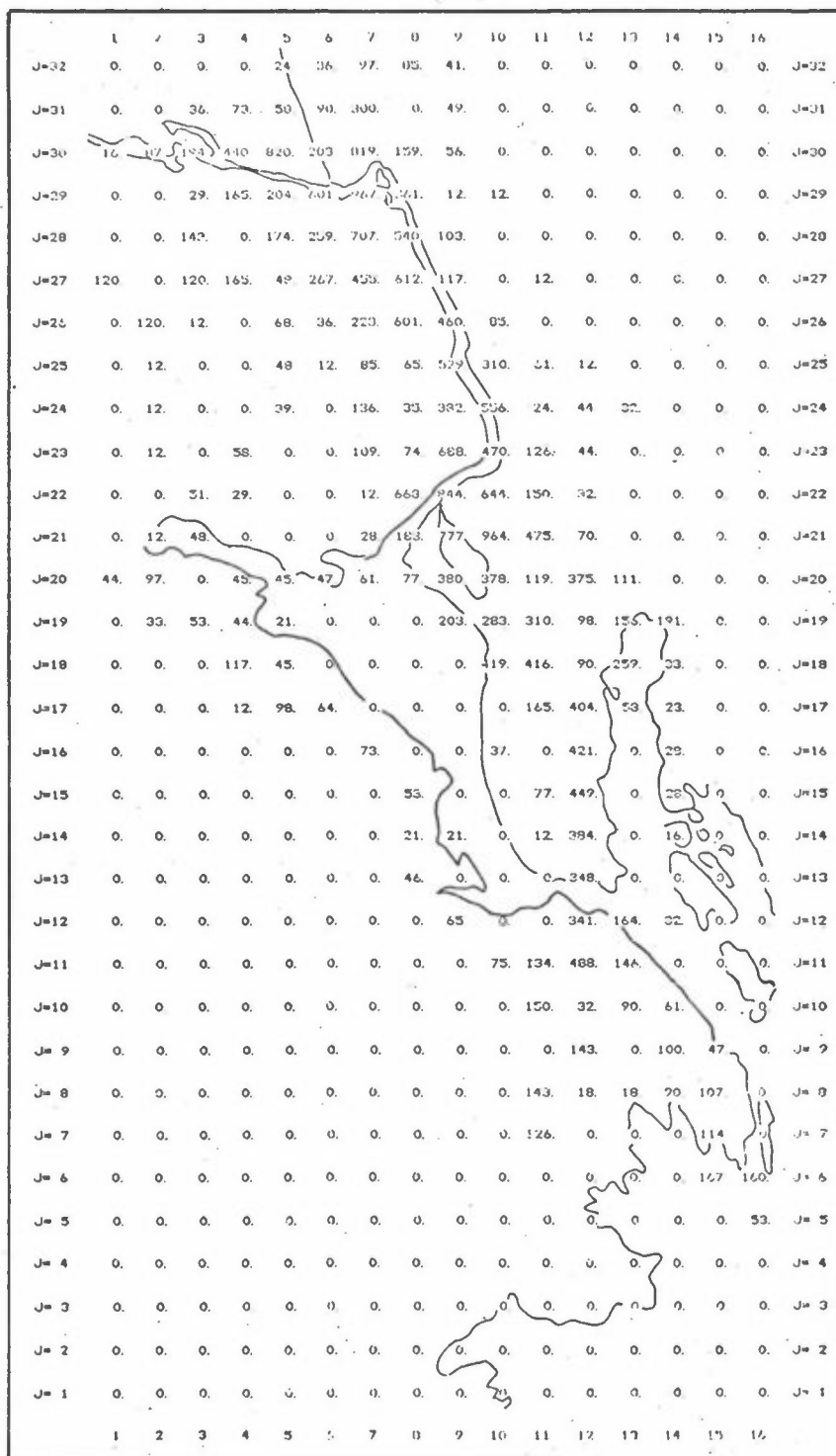
Figur A7: Midlere døgnutslipp av etylen ( $C_2H_4$ ) for hver  $km^2$ .  
 Enhet:  $10^{-1}$  kg/døgn.



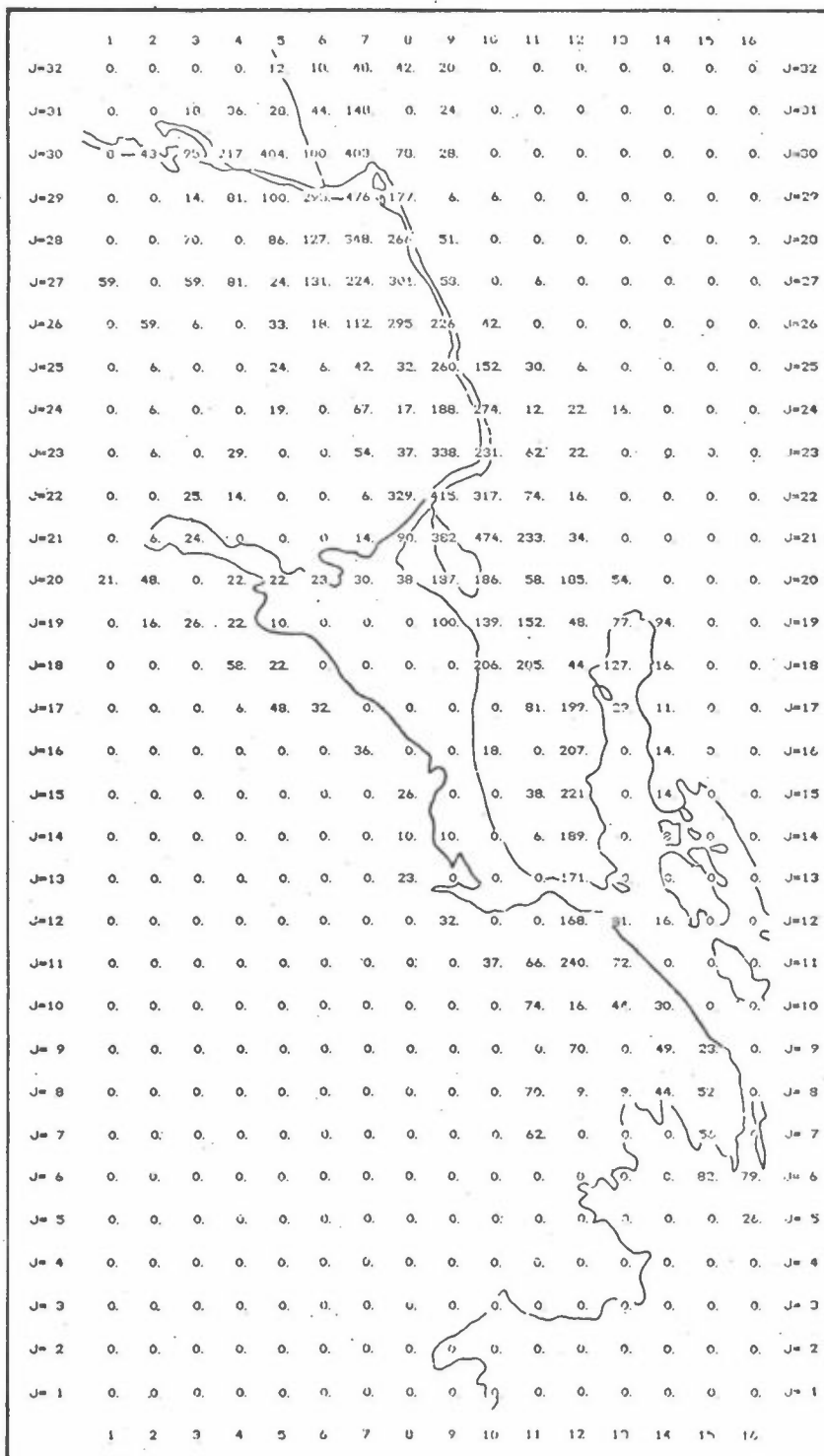
Figur A8: Midlere døgnutslipp av xylene (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>) for hver km<sup>2</sup>.  
 Enhet: 10<sup>-1</sup> kg/døgn.



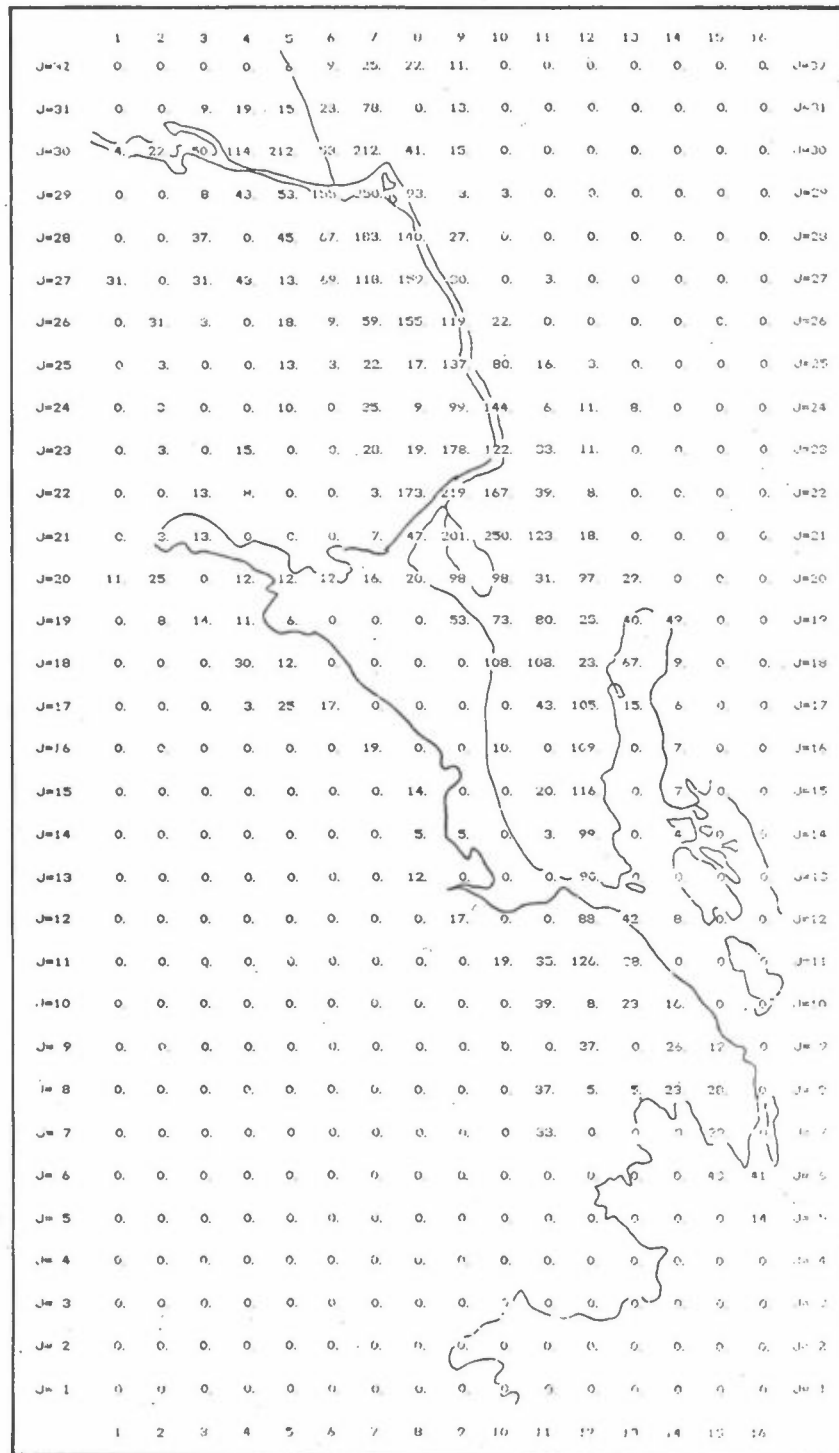
Figur A9: Midlere døgnutslipp av propylen (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) for hver km<sup>2</sup>.  
 Enhet: 10<sup>-1</sup> kg/døgn.



Figur A10: Midlere døgnutslipp av karbonmonoksyd (CO) for hver km<sup>2</sup>.  
 Enhet: kg/døgn.



Figur A11: Midlere døgnutslipp av nitrogenmonoksyd (NO) for hver km<sup>2</sup>.  
 Enhet: 10<sup>-1</sup> kg/døgn.



Figur A12: Midlere døgnutslipp av nitrogendioksyd (NO<sub>2</sub>) for hver km<sup>2</sup>.  
 Enhet: 10<sup>-2</sup> kg/døgn.



A2 UTSLIPP FRA PUNKTKILDER

Punktkilder leses inn med følgende data:

Navn  
Koordinater (x, y)  
Skorsteinsdata  
Utslippsdata

Koordinatene angis i km, og origo er valgt slik at sentrum i nederste venstre rute i kartet har koordinat lik (1.0, 1.0). Origo har følgende karttilvisning i UTM-systemet (05285, 65345). Punktet finnes i kartserie M711, kartblad 1712 IV, med rutetilvisning 32V NL 285345.

Som "Skorsteinsdata" brukes følgende:

Skorsteinshøyde, h (m)  
Skorsteinsdiameter,  $d$  (m)  
Gasstemperatur,  $t_g$  ( $^{\circ}$ C)  
Gasshastighet,  $v_g$  (m/s)

På grunnlag av disse kan overhøyde beregnes.

Som "Utslippsdata" brukes følgende:

Totalutslipp av hydrokarboner (kg/h)  
Sammensetning av hydrokarboner (ubenevnt indeks)  
Utslipp av CO (kg/h)  
Utslipp av NO<sub>x</sub> (kg/h, regnet som N)  
Forholdstall NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> (regnet på volumbasis)

Utslipppet av de enkelte hydrokarboner beregnes ved å la hel-tallet for sammensetning henviser til en linje i den tabellen som gir fordeling av hydrokarboner for de ulike utslipps-kategoriene (tabell A2).

Hvis en punktkilde for hydrokarboner har en sammensetning som ikke passer med noen av linjene i tabell A2 (f.eks. 100% etylen), kan tabellen utvides ved å legge til nye linjer som vist i tabell A8, som er en utvidelse av tabell A2.

Tabell A8: Fordeling (vekt %) for hydrokarboner, Grenland.

| Indeks |                   | Ikke-reaktiv | Formaldehyd | Acetaldehyd | n-butan | Etylen | Xylen | Propylen | Sum |
|--------|-------------------|--------------|-------------|-------------|---------|--------|-------|----------|-----|
| 1      | Bensin            | 18           | 1           | 1           | 20      | 20     | 20    | 20       | 100 |
| 2      | Diesel            | 12           | 2           | 1           | 15      | 15     | 25    | 30       | 100 |
| 3      | Forbrenning, olje | 70           | 0           | 0           | 10      | 10     | 5     | 5        | 100 |
| 4      | Maling, lakk      | 17           | 1           | 2           | 10      | 15     | 50    | 5        | 100 |
| 5      | Lagring           | 5            | 0           | 0           | 50      | 30     | 10    | 5        | 100 |
| 6      | Renseri           | 50           | 0           | 0           | 10      | 30     | 5     | 5        | 100 |
| 7      | Etylen            |              |             |             |         | 100    |       |          | 100 |

For noen av punktkildene kan utslippene variere sterkt, og det er derfor viktig at de utslippstallene som brukes, gjelder for den aktuelle perioden.

I tabell A9 er det ført opp de punktkildene som antas å være av betydning for modellberegningene. Som nedre grense for utslipp har en valgt 0.5 kg/h for HC, 10 kg/h for CO og 3 kg/h (regnet som N) for  $\text{NO}_x$ . Utslippstallene er angitt for perioden 29.7.-2.8.1978.

For nitroseutslippet på Herøya har en valgt et  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -forhold på 0.5. For Norcem, Dalen, har en valgt et  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -forhold på 0.25.

For lavfakkell på Rafnes (BA LAVF) har en lagt en fast overhøyde på 100 m til skorsteinshøyden på 30 m.

For beregning av gasshastighet for Bamble-utslippene har en brukt følgende gassmengder:

|                           |                            |   |
|---------------------------|----------------------------|---|
| Dampsentral (BA DAMP)     | 150 000 Nm <sup>3</sup> /h |   |
| Etylencracker (BA ETYLEN) | 120 000                    | " |
| VCM forbrenning           | 50 000                     | " |
| VCM cracker (BA VCM)      | 30 000                     | " |
| Saga (BA SAGA)            | 46 000                     | " |

De øvrige antakelsene framgår av tabell A9.

Tabell A9: Utslipp av HC, CO og NOx fra punktkilder, Grenland

| Navn       | x<br>(km) | y<br>(km) | h<br>(m) | d<br>(m) | t <sub>g</sub><br>(°C) | v <sub>g</sub><br>(m/s) | HC<br>(kg/h) | Indeks | CO<br>(kg/h) | NO <sub>x</sub><br>(kg/h) | NO <sub>2</sub> /NO <sub>x</sub> |
|------------|-----------|-----------|----------|----------|------------------------|-------------------------|--------------|--------|--------------|---------------------------|----------------------------------|
| PF MGL     | 8.6       | 20.0      | 35       | 1.2      | 130                    | 14.5                    | 0.5          | 3      |              | 2.9                       | 0.05                             |
| PF MGLA    | 8.8       | 19.8      | 40       | 1.4      | 300                    | 16.6                    | 0.5          | 3      |              | 2.9                       | 0.05                             |
| PF MG4     | 8.7       | 20.4      | 42       | 2.0      | 210                    | 13.3                    | 0.7          | 3      |              | 4.3                       | 0.05                             |
| PF S2      | 8.6       | 20.5      | 91       | 3.2      | 20                     | 8.0                     |              |        | 860          |                           |                                  |
| PF S3      | 8.5       | 20.6      | 100      | 3.2      | 20                     | 8.0                     |              |        | 1140         |                           |                                  |
| PF FA      | 8.3       | 20.3      | 59       | 1.5      | 65                     | 11.6                    |              |        |              | 4.8                       | 0.05                             |
| PF F24A    | 8.0       | 20.7      | 50       | 0.9      | 90                     | 18.5                    |              |        |              | 8.4                       | 0.05                             |
| PF N2      | 8.6       | 20.6      | 80       | 2.5      | 200                    | 23.6                    | 4.2          | 3      |              | 25.9                      | 0.05                             |
| PF DAMP    | 8.5       | 19.9      | 38       | 1.6      | 15                     | 7.6                     | 1.4          | 3      |              | 8.7                       | 0.05                             |
| PF NITROSE | 8.6       | 20.1      | 100      | 3.0      | 20                     | 14.0                    |              |        |              | 112.3                     | 0.5                              |
| NORCEM 4   | 12.1      | 13.8      | 50       | 4.0      | 188                    | 4.1                     | 1.0          | 3      |              | 50.2                      | 0.25                             |
| NORCEM 5   | 12.1      | 13.8      | 50       | 4.0      | 150                    | 3.3                     | 1.6          | 3      |              | 41.4                      | 0.25                             |
| NORCEM 6   | 12.1      | 13.8      | 50       | 4.0      | 177                    | 5.6                     | 2.1          | 3      |              | 68.5                      | 0.25                             |
| BA DAMP    | 7.2       | 17.2      | 50       | 2.8      | 160                    | 10.7                    | 1.0          | 3      |              | 18.3                      | 0.05                             |
| BA ETYLEN  | 7.2       | 17.2      | 50       | 3.9      | 250                    | 5.5                     |              |        |              | 12.5                      | 0.05                             |
| BA LAVF    | 6.8       | 17.1      | 130      |          |                        |                         |              |        |              | 7.6                       | 0.05                             |
| BA VCM     | 6.7       | 17.7      | 50       | 2.7      | 110                    | 5.4                     | 300.0        | 7      |              | 6.1                       | 0.05                             |
| BA SAGA    | 8.0       | 16.3      | 60       | 2.5      | 200                    | 5.0                     | 1.2          | 1      |              | 7.3                       | 0.05                             |





VEDLEGG B  
BEREGNING AV FOTOKJEMISKE  
REAKSJONER

INNHOOLD

- B1: Innledning
- B2: Modellbeskrivelse
- B3: Numerisk integrasjon
- B4: Referanser





## BEREGNING AV FOTOKJEMISKE REAKSJONER

### Bl. INNLEDNING

Hensikten har vært å lage en modell som kan beskrive hvordan ozon og andre fotokjemiske oksydanter dannes og fordeler seg i rommet som en funksjon av tiden. Intensiteten, sammensetningen og fordelingen i tid og rom av utslippene av primære forurensningsgasser (nitrogenoksyder og hydrokarboner) er viktige grunnlagsdata; det samme er meteorologiske parametre som temperatur, fuktighet og innstrålt solenergi.

Randbetingelsene er et kritisk element i beregningene.

Omfattende måleprogrammer i Vest-Europa og Nord-Amerika har vist at ozon- og oksydantdannelse i det atmosfæriske grenselaget som en følge av forurensningsutslipp, forekommer (1,2,3,4,5).

Modellarbeider har klargjort de underliggende mekanismer som er virksomme i episoder med generering av oksydanter (6,7,8,9).

Som en sammenfatning kan vi si følgende:

Vanligvis er ozonnivået 20-40 ppb i ikke forurenset luft i atmosfærens grenselag, dvs. de nederste 1-2 km av atmosfæren.

På godværsdager sommerstid ligger forholdene til rette for oksydantdannelse i alle større byer i den industrialiserte verden. Typiske ozonverdier er 60-100 ppb allerede etter noen få timer. Karakteristisk for byforurensning er høye konsentrasjoner både av primære og sekundære forurensninger (primære: utslipp så som nitrogenoksyder og hydrokarboner; sekundære: dannet i atmosfæren). Andre sekundære forurensninger er peroksyacetylnitrat (PAN) og PAN-homologer, nitrogendioksyd, salpetersyre. I luftmasser som har passert store forurensningsutslipp, kan konsentrasjonene av ozon, nitrat, sulfat og andre sekundære forurensninger øke kraftig i løpet av noen få timer på godværsdager. Hvis vindene er moderate, kan de verste utslagene av byforurensninger oppstå 100 km eller mer fra bygrensen. I en slik situasjon er konsentrasjonene av primære forurensninger lave, fordi det ikke er kontinuerlige utslipp som stadig sørger for å holde nivået oppe.

Et høytrykksområde kan enkelte ganger holde seg stabilt over tidsperioder på en uke eller mer. De horisontale dimensjoner på et slikt område kan gjerne være store, 1000 km eller mer, og én og samme luftmasse kan holde seg innenfor høytrykket over lang tid. I slike tilfeller kan det foregå en langsom oksydantgenerering, hvor betydelige mengder ozon og andre gasser kan bli dannet i løpet av noen dager. Igjen er konsentrasjonene av primærgasser for det meste små. Ozon dannet på denne måten brytes gjerne langsomt ned, og kan transporteres over lange avstander, f.eks. fra England til Norge, uten at nivået går drastisk ned (langtransport, regional oksydantdannelse).

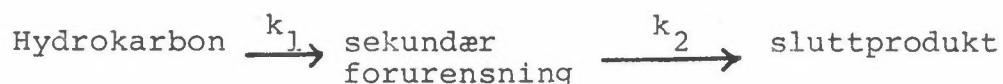
Problemet vi står overfor i Grenlandsområdet er følgelig å vurdere hvordan oksydantdannelse på en mye større skala i rom og tid griper inn i de lokale forhold i de ulike episodene som er kartlagt.

## B2. MODELLBESKRIVELSE

Følgende gasser slippes ut: Nitrogen monoksyd og -dioksyd (NO og NO<sub>2</sub>), etylen (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), propylen (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) normalbutan (n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>), xylen (o-xylen), formaldehyd (HCHO), acetaldehyd (CH<sub>3</sub>CHO) og karbonmonoksyd (CO).

Nedbrytningsskjema for de ulike hydrokarboner er i overensstemmelse med det som er angitt av Hov et al. (6) med en del revisjoner og tillegg, som er gitt av Derwent og Hov (9), se figur B1-B4. Beregningene av hastighetskonstantene for fotodissosiasjon er utført etter en metode beskrevet av Isaksen et al. (10).

Den fotokjemiske utvikling i en forurenset atmosfære avhenger av konkurransen mellom taps- og produksjons-prosessene. Disse prosessene opptrer på ulike skalaer i tiden, og kan forenklet skrives



$k_1$  og  $k_2$  er første ordens reaksjonskoeffisienter. De inverse verdiene av  $k_1$  og  $k_2$  er tidskonstantene for henholdsvis hydrokarbonnedbrytning og dannelselse av sluttprodukter. Betingelsen for å få akkumulering av sekundære forurensninger er at

$$\frac{1}{k_1} < \frac{1}{k_2}$$

I forurensningsepisoder er denne ulikheten oppfylt - akkumuleringen av sekundære forurensninger skjer raskere enn tapsprosessene greier å ta unna.

Reaksjonskoeffisienten  $k_1$  kan uttrykkes som  $k[\text{OH}]^*$  hvor  $k$  er reaksjonskoeffisienten for hvert enkelt hydrokarbon, og  $[\text{OH}]$  er hydroksyl-konsentrasjonen.

I en lokal-skala modell er de horisontale dimensjoner beskjedne (noen titalls km). En karakteristisk verdi for gjennomstrømmingstiden for en luftpakke kan være et par timer eller mindre. Dette betyr at

$$\frac{1}{k_1} > \tau_{\text{transport}}$$

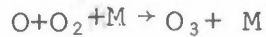
for de aller fleste hydrokarboners vedkommende.  $\tau_{\text{transport}}$  er en karakteristisk tid for transport gjennom modellområdet. Bare en brøkdel av hydrokarbonutslippene blir dermed brutt ned innenfor modellområdet. De strømmer over randen før oksydantdannelsen i særlig grad er kommet i gang. De lokale utslipp har en regional virkning, og for å kartlegge denne må viktige antagelser gjøres om hva som passerer randområdet ut av og inn i modellen.

Hydrokarbonene brytes initialt ned i all hovedsak gjennom reaksjon med hydroksyl. Ozon i forurenset luft dannes nesten utelukkende gjennom dissosiasjon av  $\text{NO}_2$



[ ]\*: betyr konsentrasjon

fulgt av



Disse reaksjonene, sammen med den raske oksydasjon av NO gjennom



opprettholder balansen mellom NO, NO<sub>2</sub> og O<sub>3</sub> i atmosfæren.

Ved nedbrytingen av hydrokarboner dannes organiske og ikke-organiske peroksyradikaler (RO<sub>2</sub>), og disse oksyderer NO til NO<sub>2</sub> og forårsaker ozondannelse:



Nitrogenoksydene opptrer som katalysatorer. De er nødvendige for at reaksjonene skal gå, men etterlates uten netto endringer. HO<sub>2</sub> dannes når alkoksyradikaler (RO) brytes ned, slik som gjennom



HO<sub>2</sub> vil i det alt vesentlige reagere med NO og danne NO<sub>2</sub>, mens formaldehyd delvis dissosieres og kan gi to HO<sub>2</sub> molekyler, som i følge Calvert (11,12) kan forårsake dannelse av to ozonmolekyler gjennom reaksjonen



hvor OH dannes på nytt. Kjemien som leder til fotokjemisk oksydantdannelse består av en lang rekke prosesser som produserer og omdanner OH og HO<sub>2</sub> (odde hydrogen).

I figurene B1-B4 er nedbrytningen av hydrokarbonene i modellen illustrert, sammen med reaksjonshastighetene for initialreaksjonene.

Tabell B1: Karakteristiske tider  $\tau(1/k(OH))$  for hydrokarbonene i modellen.

|          | $k^o)$ | $[OH] = 5 \times 10^6$ 1) | $\tau$    | $[OH] = 1.5 \times 10^6$ 2) | $\tau$   |
|----------|--------|---------------------------|-----------|-----------------------------|----------|
| n-butan  | 2.4-12 |                           | 23 timer  |                             | 77 timer |
| o-xylen  | 1.4-11 |                           | 4 timer   |                             | 13 timer |
| etylen   | 7.9-12 |                           | 7 timer   |                             | 23 timer |
| propylen | 1.5-11 |                           | 3.7 timer |                             | 12 timer |

o)  $k$ : enhet er  $\text{cm}^3/(\text{molekyl} \cdot \text{s})$

1)  $5 \times 10^6$  molekyler/ $\text{cm}^3$ : karakteristisk døgnlig maks.

2)  $1.5 \times 10^6$  " : " " " middel.

I tabell B1 er vist karakteristiske nedbrytningstider  $\tau(1/k[OH])$  for hydrokarbonene i modellen. ( $\tau$  er tiden det tar å redusere konsentrasjonen til 1/e av initialkonsentrasjonen, forutsatt at  $[OH]$  er konstant). o-xylen og propylen har en nedbrytningstid som er ca 4 timer rundt middag (maks  $[OH]$ ). I løpet av 2 timer, som er en karakteristisk transporttid for luftmasser gjennom modellområdet, har kanskje 35-40% av propylen- og o-xylen-utslippene reagert. Dette er en øvre grense for mengden som har reagert, siden estimatet baserer seg på en så høy OH-verdi som  $5 \times 10^6$  molekyler/ $\text{cm}^3$ . Hvis  $[OH] = 1.5 \times 10^6$  molekyler/ $\text{cm}^3$ , har bare 10-15% av propylen og o-xylen reagert etter 2 timer, mens det tilsvarende tall for n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> er 2.5%. Det er dermed sannsynlig at storparten av det oksydantdannede potensial eksporteres ut av modellområdet ved vanlige meteorologiske forhold.

Den karakteristiske nedbrytningstiden for hvert enkelt hydrokarbon er en viktig faktor når oksydantdannelsen skal beregnes. To andre faktorer er også avgjørende: hvor mye sekundære produkter dannes for hvert enkelt hydrokarbonmolekyl som brytes ned (støkiometrifaktoren), og hvor mange molekyler av det aktuelle hydrokarbon slippes ut pr. tidsenhet. Hvis disse tre faktorer

er kjent i tid og rom, utledes den sekundære produkt dannelsen lett som

$$\Delta C = \Delta HC \cdot \alpha_i \quad (B1)$$

der  $\Delta HC$  er mengden av hydrokarbon brutt ned i et gitt tidsrom (utslippet x reaktiviteten, hvor reaktiviteten er  $k[OH]$  og  $\alpha_i$  er antall molekyler av komponent  $i$  som dannes pr. HC molekyl som brytes ned).

Integrasjon av et sett av simultane differensialligninger som uttrykker massekontinuiteten for hver komponent  $j$ :

$$\frac{dC_j}{dt} = P_j - L_j C_j \quad (B2)$$

hvor  $P_j$  er produksjon (utslipp + kjemisk produksjon) og  $L_j C_j$  er tap (kjemisk, transport, deposisjon), gir løsningen for (B2) for hver komponent  $j$  som en funksjon av tid og posisjon.

### B3. NUMERISK INTEGRASJON

Den kombinerte virkningen av kjemi og transport gir opphav til et sett av simultane differensialligninger som beskriver massebalansen i systemet. 29 komponenter regnes å bli transportert i modellen, mens komponenter som OH og atomært oksygen beregnes eksplisitt i hvert gridpunkt fordi de inngår som viktige stoffer i den kjemiske omsetning.

Det knytter seg store problemer til å finne den numeriske løsning av et sett simultane differensialligninger som beskriver kjemisk omsetning i atmosfæren. Generelt kan dette beskrives slik: anta at den kjemiske utviklingen (inkludert transport) kan beskrives ved hjelp av et sett differensialligninger (ODL) på formen

$$\frac{dy_i}{dt} = f_i(y_1(t), \dots, y_N(t)) \quad i = 1, \dots, N$$

der  $N$  er antall komponenter i systemet. Dette systemet er i alminnelighet ikke lineært, og betegnes som "stivt". Dette

betyr at det finnes komponenter som avtar raskt, mens andre avtar langsomt. Mer presist, tidskonstanten  $\tau_i$  til problemet, definert ved

$$\tau_i = 1/|\operatorname{Re}(\lambda_i)| \quad i = 1, \dots, N$$

der  $\lambda_i$ ,  $i = 1, \dots, N$  er egenverdiene til Jakobi-matrisen

$$J = \frac{\partial \underline{f}}{\partial \underline{y}} = \left( \frac{\partial f_i}{\partial y_j} \right)_{i,j=1,N}$$

$\lambda_i$ ,  $i=1, \dots, N$  er spredt over et bredt intervall slik at forholdet  $\max(\tau_i)/\min(\tau_i)$  kan være stort. Dette forholdet er et uttrykk for hvor mange tidsskritt som må anvendes i et konvensjonelt numerisk skjema, siden tiden systemet skal integreres gjerne er sammenlignbar med  $\max(\tau_i)^*$ , mens tidsskrittet er sammenlignbart med  $\min(\tau_i)_{i=1,N}$ . Ofte kan det være mer enn 10 størrelsesordner som skiller disse tall; et klart uttrykk for at konvensjonelle numeriske metoder gir for lang regnetid.

Det er utviklet en del implisitte multistep-metoder med variabel steplengde, som forholdsvis effektivt integrerer et "stivt" ligningssett (13,14). Slike metoder har innebygget feilkontroll som passer på at den numeriske feil holdes innenfor visse skranker. Problemer med slike metoder er store krav til regnemaskintid og plass. Dette knytter seg særlig til soloppgang/solnedgang, perioder med sterke gradienter i det kjemiske systemet siden sollyset er en vesentlig føring på utviklingen.

Integrasjon av kjemi-transport modellen for nedre Telemark er gjort økonomisk mulig ved å anvende et forenklet regneskjema (QSSA), utviklet og testet ved Institutt for Geofysikk ved Universitetet i Oslo (15,9).

---

\*) ( $\max(\tau_i)$  kan f.eks. være halveringstiden for den minst reaktive hydrokarbon i systemet).

Størrelsen av de numeriske feil knyttet til dette skjemaet har vært kontrollert gjennom omfattende atmosfæriske simuleringer, hvor det samme ligningsystem har vært løst ved hjelp av to uavhengige metoder, QSSA og en Gear metode hvor de numeriske feil kontrolleres. Ved valg av tidsskritt  $\Delta t$  av en slik lengde at størrelsen ( $[ ]$  betyr konsentrasjon)

$$X' = [O_3] + [NO_2]$$

ikke endres mer enn noen få prosent over tidsskrittet, viser det seg at feilen i QSSA metoden lett kan holdes innenfor 1% for alle komponenter til alle tider, dvs.

$$\frac{\Delta C_i}{C_i} < 0.01$$

$\Delta C_i$  er feilen til komponent  $i$ ,  $C_i$  konsentrasjonen. Omfattende sammenligninger mellom QSSA og ulike Gear metoder er rapportert av Hesstvedt, Hov og Isaksen (15), Hov, Isaksen og Hesstvedt (16) og Derwent og Hov (9).

QSSA metoden kan oppsummeres slik:  
Kontinuitetsligningen for komponent  $i$

$$\frac{dy_i}{dt} = P_i - L_i y_i \quad i = 1, \dots, N$$

hvor  $P_i$  og  $L_i y_i$  er summen av all produksjon, resp. tap (fotokjemisk, utslipp, deponisjon, våtavsetning og transport) løses analytisk ved å anta  $P_i$  og  $L_i$  konstante over tidsskrittet  $\Delta t$ .

$$y_{i,t+\Delta t} = y_{i,e} + (y_{i,t} - y_{i,e}) \exp(-L_i \Delta t) \quad (B3)$$

der  $y_{i,e} = P_i / L_i$  er den fotokjemiske likevektskonsentrasjonen.



Alle komponenter klassifiseres i tre kategorier alt etter hvilken levetid de har ( $\tau_i = 1/L_i$ )

1) Hvis  $\tau_i < \Delta t/10$

$$Y_{i,t+\Delta t} = P_{i,t+\Delta t}/L_{i,t+\Delta t}$$

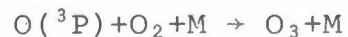
2) Hvis  $\tau_i > 30 \Delta t$  beregnes konsentrasjonen lineært:

$$Y_{i,t+\Delta t} = (P_i - L_i Y_{i,t}) \Delta t$$

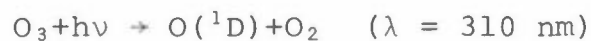
3) Hvis  $\Delta t/10 \leq \Delta \tau_i \leq 30 \Delta t$  brukes hele uttrykket (B3).

Klassifiseringen kan endre seg med tiden fordi konsentrasjonene til de ulike komponenter endrer seg.  $\tau_i$ ,  $i=1,N$  beregnes derfor for hvert tidsskritt for å sikre at klassifiseringen er riktig.

Enkelte komponenter med kort levetid (klasse 1 eller 2) er sterkt koblet innbyrdes. For å sikre at de er riktig justert i forhold til hverandre, kan det utføres et visst antall iterasjoner (f.eks. 3) på disse for hvert tidsskritt. En rekke lineære transformasjoner eliminerer sterke koblinger som ellers lett skaper numerisk instabilitet.  $O_3$  og  $O(^3P)$  er sterkt knyttet sammen gjennom



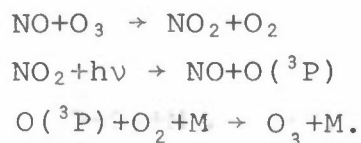
og  $O(^1D)$  er knyttet til  $O_3$  og  $O(^3P)$  gjennom



der M er et luftmolekyl.  $[O(^3P)]$  beregnes fra sammenhengen

$$[O(^3P)] \approx [O_X] = [O(^3P)] + [O(^1D)]$$

$O_3$ , NO og  $NO_2$  er knyttet sterkt sammen gjennom



Tidskonstantene for NO og NO<sub>2</sub> kan typisk være ca 100 s.  
Transformasjonen

$$X = [\text{O}_3] - [\text{NO}]$$

fjerner den sterke koblingen mellom O<sub>3</sub> og NO<sub>x</sub> (= [NO] + [NO<sub>2</sub>]). X endrer seg langsomt i tiden og kan beregnes lineært.

Transformasjonen

$$X' = [\text{O}_3] + [\text{NO}_2]$$

gjør samme nytten som X, og det viser seg at feilen i QSSA beregningene er nær knyttet til hvor mye X' tillates å endre seg over tidsskrittet, dvs. Δt (16).

Ytterligere én lineær transformasjon defineres:

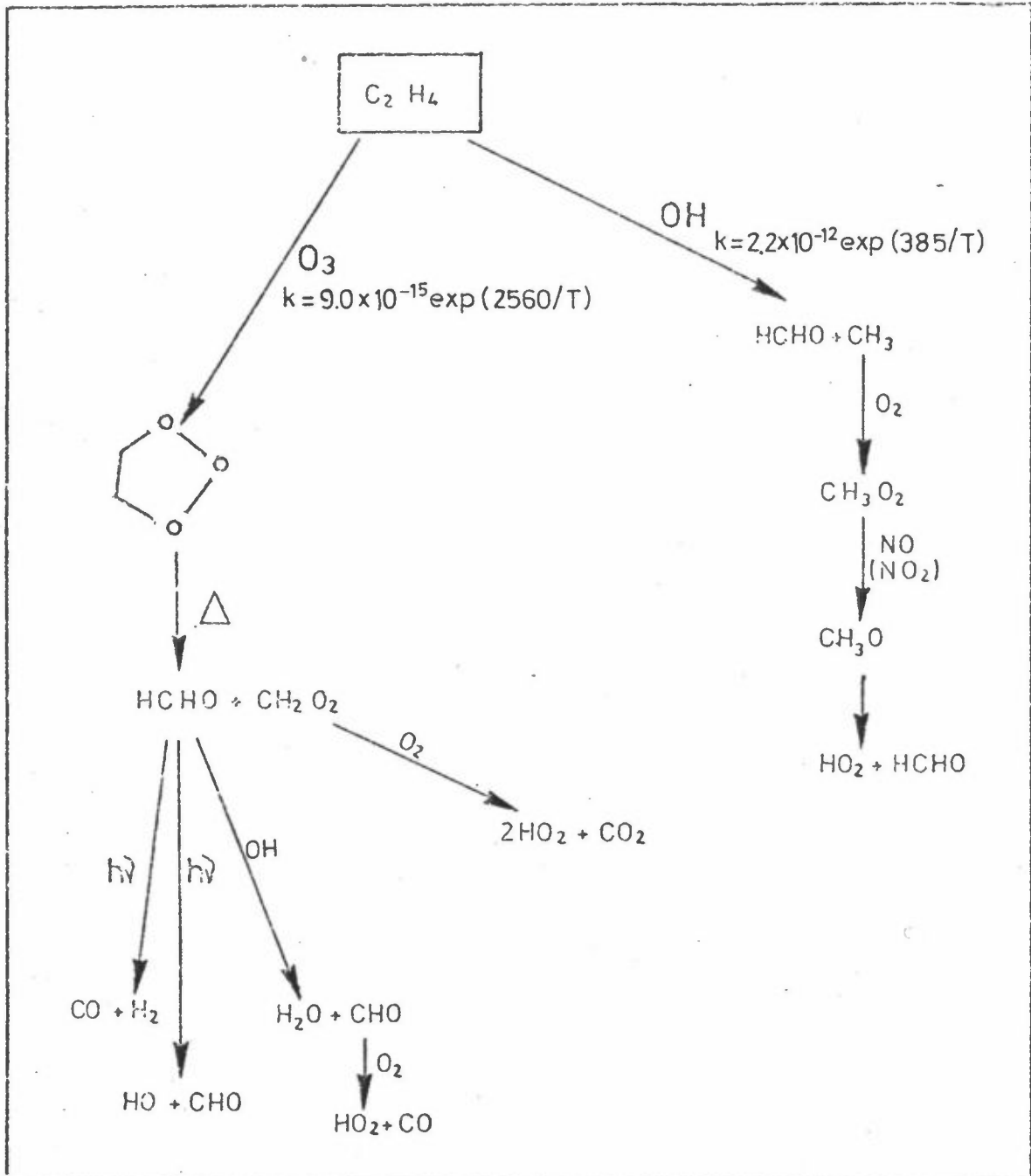
$$\text{NO}_y = \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + 2 \text{N}_2\text{O}_5 + \text{HNO}_2 + \text{HO}_2\text{NO}_2 + \text{HNO}_3 + \text{PAN}$$

NO<sub>2</sub> utledes fra denne ligningen.

Spesielle problemer knytter seg til løsningen av ligningssystemet når  $X = [\text{O}_3] - [\text{NO}]$  ikke endrer seg lineært over tidsskrittet, slik som tilfellet er med store NO<sub>x</sub> kilder hvor X kan endre seg drastisk over Δt. Dette omgås ved å redusere Δt i gridruter hvor dette forekommer, slik at ulikheten

$$\frac{\Delta([\text{O}_3] + [\text{NO}_2])}{\Delta t'} \leq 0.1 ([\text{O}_3] + [\text{NO}_2])$$

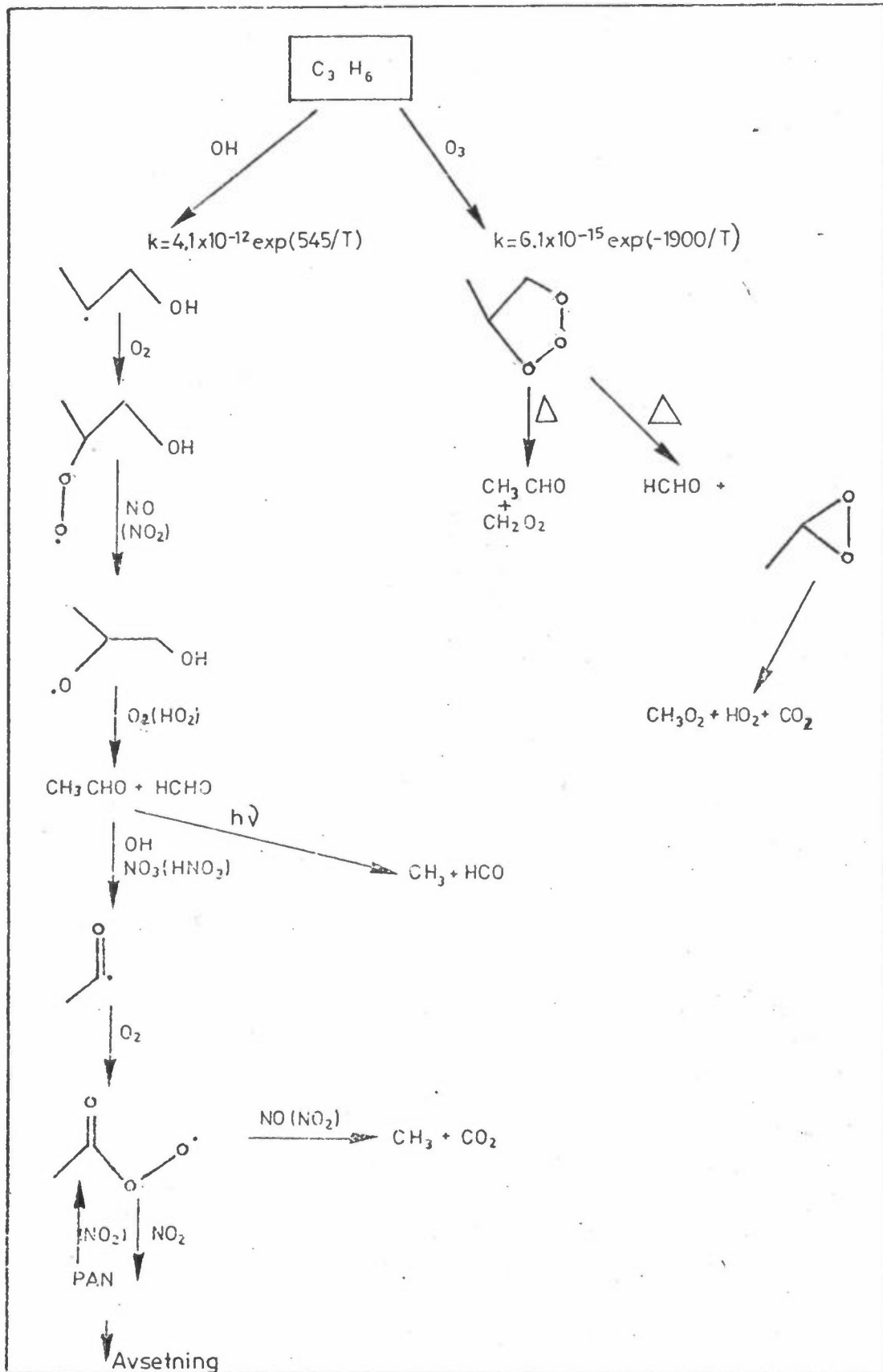
er tilfredsstillt (mindre enn 10% endring i X' over Δt').



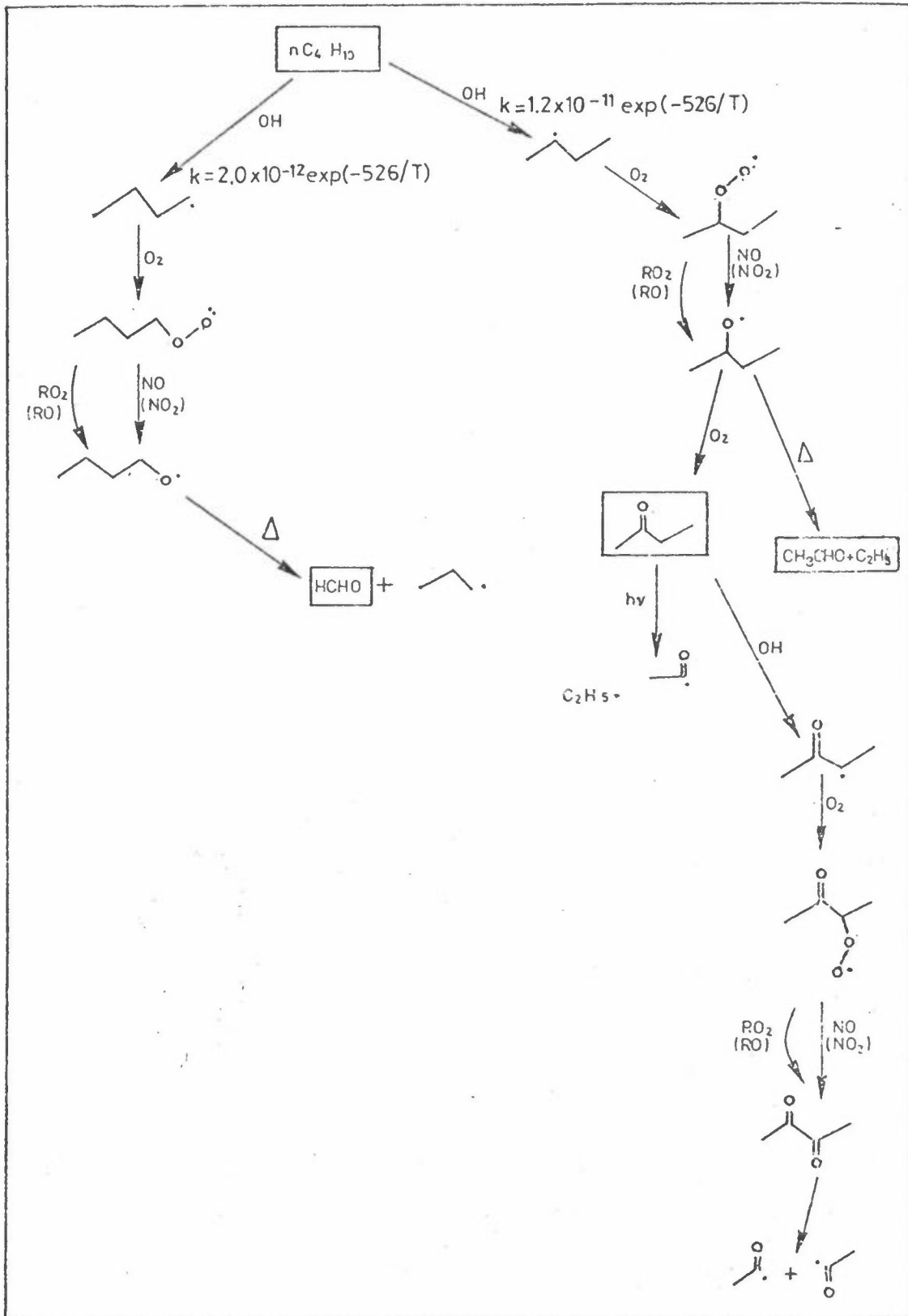
Figur B1: Nedbrytning av etylen.

$\Delta$  : termisk spaltning

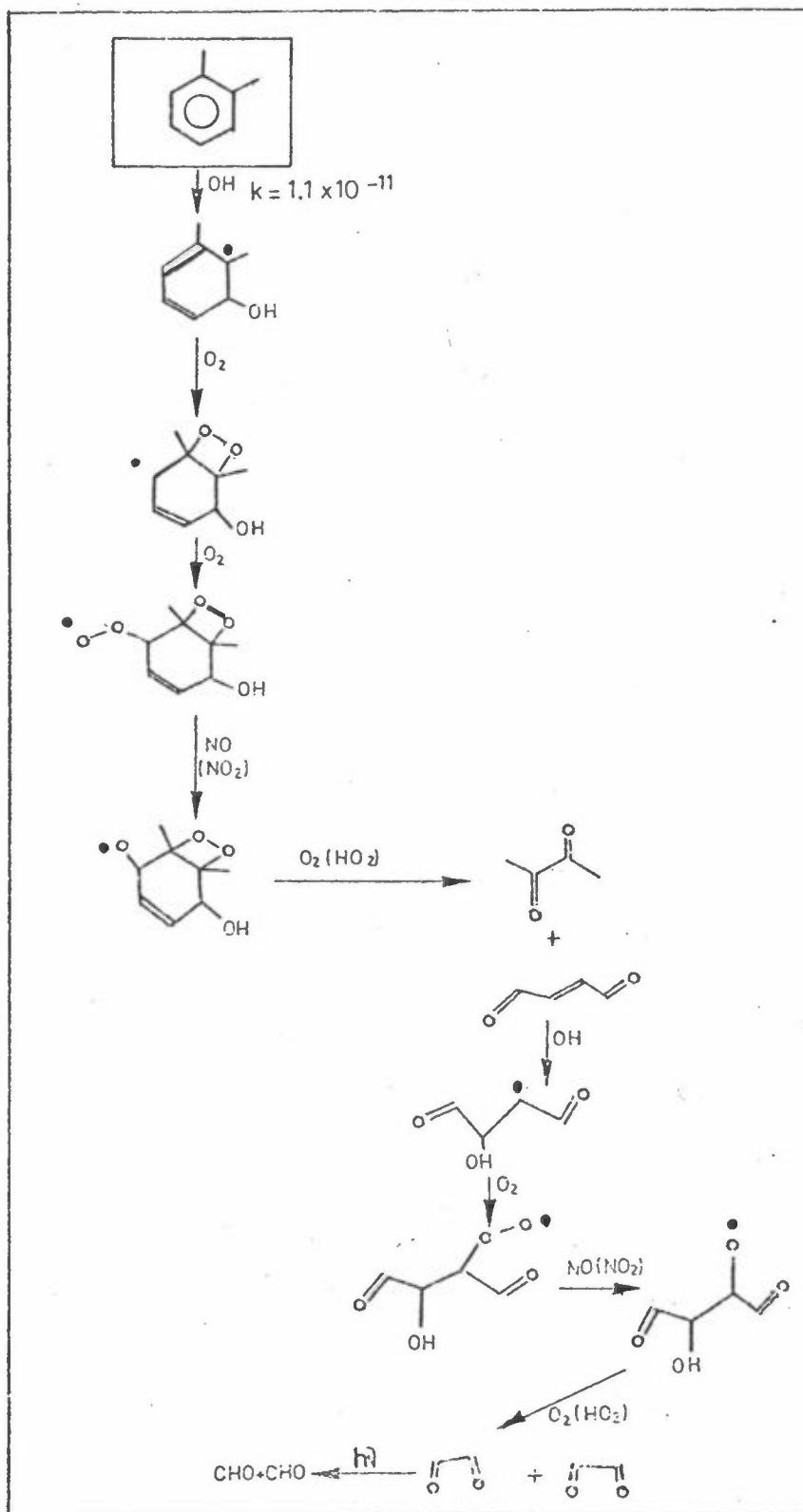
$NO$   
( $NO_2$ ): indikerer at  $NO$  oksyderes til  $NO_2$



Figur B2: Nedbrytning av propylen.



Figur B3: Nedbrytning av n-butan.



Figur B4: Nedbrytning av o-xylen.

B4 REFERANSER

- (1) Guicherit R.  
van Dop, H. Photochemical production of ozone in Western Europe (1971-1975) and its relation to meteorology. *Atmos. Environ.* 11, 145-155 (1977).
- (2) Cox, R.A.,  
Eggleton, A.E.J.,  
Derwent, R.G.,  
Lovelock, J.E.  
Pack, D.H. Long range transport of photochemical ozone in north western Europe. *Nature* 255, 118-121 (1975).
- (3) OECD. Air Management  
Sector Group. Second report on the problem of photochemical oxidants and their precursors in the atmosphere. Paris, OECD, 1976.
- (4) OECD. Air Management  
Sector Group. Third report on the problem of photochemical oxidants and their precursors in the atmosphere. Paris, OECD, 1977.
- (5) Forente Stater. EPA. Investigation of rural oxidant levels as related to urban hydrocarbon control strategies. Research Triangle Park, N.C., 1975. (EPA 450/3-75-036.)
- (6) Hov, Ø.,  
Isaksen, I.S.A.,  
Hesstvedt, E. Diurnal variations of ozone and other pollutants in an urban area. *Atmos. Environ.* 12, 2469-2479 (1978).
- (7) Isaksen, I.S.A.,  
Hesstvedt, E.  
Hov, Ø. A chemical model for urban plumes: Test for ozone and particulate sulfur formation in St. Louis urban plume. *Atmos. Environ.* 12, 599-604 (1978).
- (8) Hov, Ø.,  
Hesstvedt, E.  
Isaksen, I.S.A. Long range transport of tropospheric ozone. *Nature* 273, 341-344 (1978).

- (9) Derwent, R.G.,  
Hov, Ø. Computer modelling studies of photo-chemical air pollution formation in North West Europe. London, HMSO, 1979. (AERE Report R 9434.)
- (10) Isaksen, I.S.A.,  
Midtbø, K.H.,  
Sunde, J.,  
Crutzen, P.J. A simplified method to include molecular scattering and reflection in calculations of photon fluxes and photodissociation rates. *Geophys. Norvegica* 31, 11-26 (1977).
- (11) Calvert, J.G. Hydrocarbon involvement in photochemical smog formation in Los Angeles atmosphere. *Environ. Sci. & Technol.* 10, 256-262 (1976).
- (12) Demerjian, K.L.  
Kerr, J.A.,  
Calvert, J.G. The mechanism of photochemical smog formation. *Advan. Environ. Sci. Tech.* 4, 1-262 (1974).
- (13) Whitten, G.Z.,  
Meyer, J.P. CHEMK: A computer modelling scheme for chemical kinetics. San Rafael, Calif., Systems Applications Inc.
- (14) Chance, E.M.,  
Curtis, A.R.,  
Jones, I.P.,  
Kirby, C.R. FACSIMILE:  
A computer program for flow and chemistry simulation, and general initial value problems. London, HMSO, 1977. (AERE report R 8775.)
- (15) Hesstvedt, E.,  
Hov, Ø.,  
Isaksen, I.S.A. Quasi steady state approximations in air pollution modelling: Comparison of two numerical schemes for oxidant prediction. *Int. J. Chem. Kin.* 10, 971-994 (1978).
- (16) Hov, Ø.,  
Isaksen, I.S.A.,  
Hesstvedt, E. A numerical method to predict secondary air pollutants with an application on oxidant generation in an urban atmosphere. I: *WMO symposium on boundary layer physics applied to specific problems of air pollution*. Geneve 1978, (WMO no 510), s. 219-226.



## VEDLEGG C

### SPREDNING AV FORURENSNINGER

#### INNHold

- C1: Innledning
- C2: Beregningsområdet
- C3: Spredningsmodell
  - C3.1: Generell beskrivelse
  - C3.2: Beskrivelse av vertikalspredning
  - C3.3: Beskrivelse av utveksling mellom lagene
  - C3.4: Forenklet ligningssystem som beskriver vind, temperatur og turbulens i luftsjiktet nærmest bakken
  - C3.5: Beskrivelse av horisontalspredningen
  - C3.6: Spredningsforholdene i nedre Telemark
- C4: Grenseflatebetingelser
  - C4.1: Fluks av forurensninger ned til bakken, tørravsetning
  - C4.2: Fluks av forurensninger fra bakken, naturlige kilder til hydrokarboner
- C5: Pseudospektralmetoden brukt til numerisk beregning av horisontal adveksjon
- C6: Tidsintegrasjon - numerisk stabilitet av pseudospektralmetoden
- C7: Referanser.



## SPREDNING AV FORURENSNINGER I NEDRE TELEMARKE

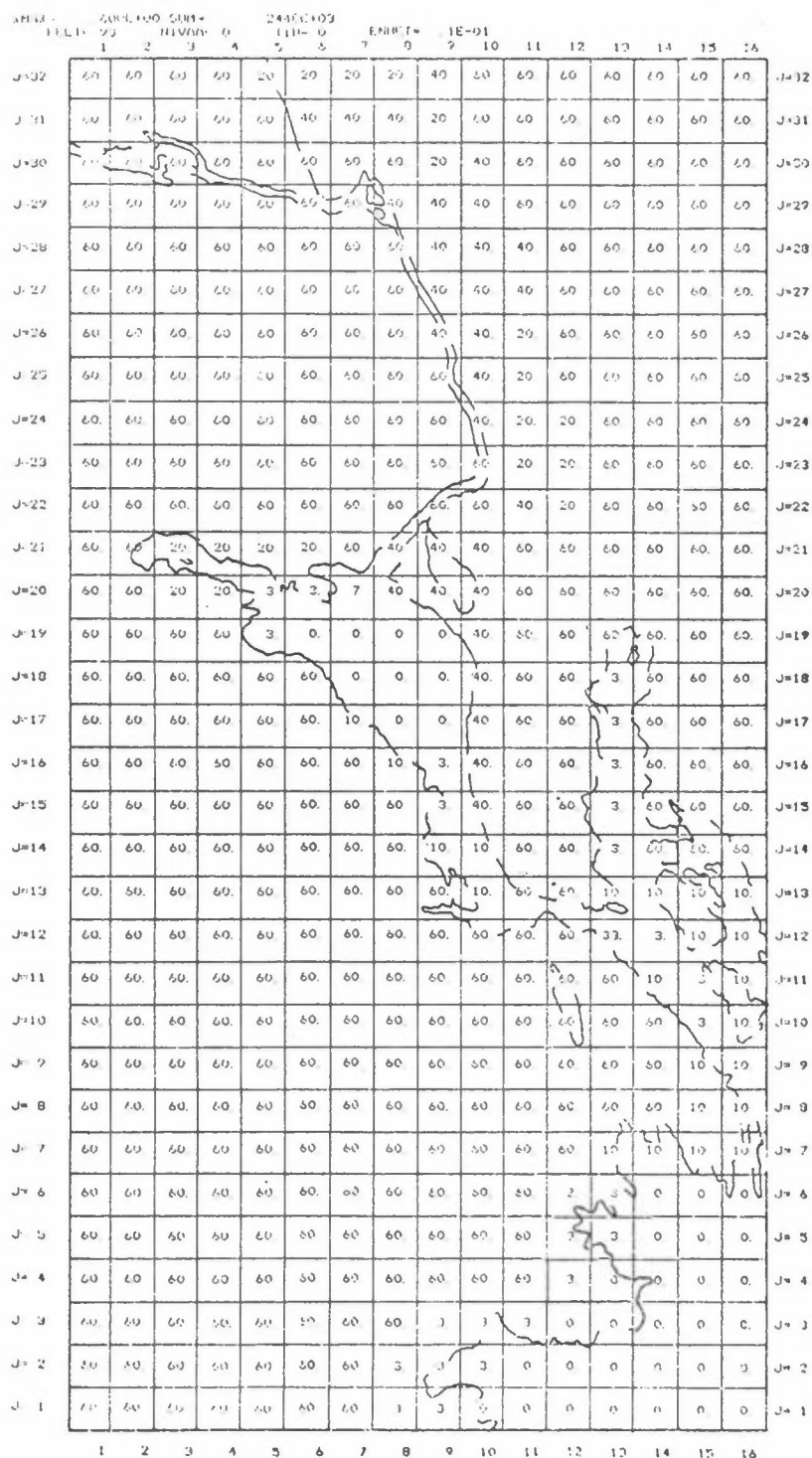
### C1 INNLEDNING

Utslippsoversikten som er beskrevet i vedlegg A viser at utslipp av forurensninger finner sted dels nær bakken (fra boligoppvarming, trafikk, naturlige kilder og industri) og dels fra høye skorsteiner (industri). De største forurensningsutslippene i området har en effektiv utslippshøyde over 100 m (summen av fysisk skorsteinshøyde og overhøyde).

I perioder karakterisert av liten vertikalutveksling i atmosfæren (inversjonsforhold) finner en luftforurensningene i Nedre Telemark under 200 m nivå. Ved gode atmosfæriske blandingsforhold skjer spredningene mer effektivt, og forurensningsbidraget fra de høye skorsteinene blandes mer effektivt ned mot bakken. Lokaliseringen av utslippene og av boligområdene, samt vindforholdene, gjør det naturlig å avgrense området horisontalt fra kystlinjen sør for Langesund, til en linje nord for Skien, fra Eidangerfjorden i øst til vest for Frierfjorden.

Når en skal vurdere de lokale kildenes virkning på ozondannelsen i området, må en kunne skille mellom store skorsteinsutslipp, som slippes ut høyt over bakken, og lave arealkilder. Forurensningene vil gradvis blandes og reaksjoner mellom komponentene kan skje.

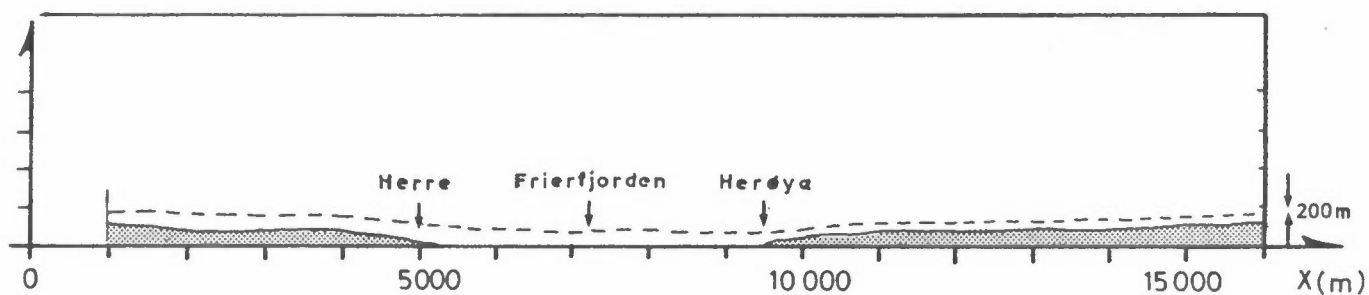
De fotokjemiske beregningsmetodene som er beskrevet i Vedlegg B, viser at det er nødvendig å beregne transport og spredning i området for ialt 29 komponenter, og det stilles store krav til regnemaskinens lagerkapasitet.



Figur C1: Beregningsområdet. Ruheten  $z_0$  er avsatt for hver  $km^2$ -rute.  
 Enhet: cm.

## C2 BEREGNINGSOMRÅDET

Den horisontale utstrekningen av beregningsområdet er vist i figur C1. Beregningene utføres videre i tre nivåer. De to laveste er 50 m tykke. Det høyeste er 100 m tykt. En regner med at lagene følger bakken. For å sammenholde de horisontale og vertikale dimensjonene i modellen har en tegnet et vertikalt snitt gjennom området fra vest mot øst gjennom Herre og Herøya. Lagene i beregningsmodellen samt en utjevnet topografi er inntegnet (se figur C2).



Figur C2: Vertikalsnitt gjennom beregningsområdet.

C3 SPREDNINGSMODELL

C3.1 Generell beskrivelse

Spredningen skjer dels ved transport med vinden dels ved turbulent innblanding av frisk luft. For hver av forurensningskomponentene som omtales i vedlegg B har en numerisk løst ligning (C1).

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \underbrace{- \mathbb{W}_h \cdot \nabla_h C_i}_{\text{adveksjon}} - \underbrace{\frac{\partial (w' C_i')}{\partial z}}_{\text{turbulent blanding}} - \underbrace{\nabla_h \cdot (\mathbb{W}' \cdot C') + R_i + Q_i}_{\text{reak utsl.}} \quad (C1)$$

- $C_i$  : konsentrasjon av forurensningskomponent nr. i.  $i = 1, \dots, 29$ .
- $\mathbb{W}_h = u\mathbb{i} + v\mathbb{j}$  : horisontal vindhastighet
- $w$  : vertikal vindhastighet
- $\mathbb{W}_h \cdot \nabla_h C_i = u \frac{\partial C_i}{\partial x} + v \frac{\partial C_i}{\partial y}$  : Horisontal adveksjon av forurensningskomponenter
- $\frac{\partial (w' C_i')}{\partial z}$  : Vertikal blanding på grunn av turbulens
- $\nabla_h \cdot (\mathbb{W}' C_i') = \frac{\partial}{\partial x} (u' C_i') + \frac{\partial}{\partial y} (v' C_i')$  : Horisontal blanding på grunn av turbulens
- $R_i$  : Konsentrasjonsendringer på grunn av kjemiske reaksjoner
- $Q_i$  : Konsentrasjonsendringer på grunn av utslipp.

Beregning av tidsderiverte på grunn av adveksjon, på grunn av turbulent blanding og på grunn av utslipp ( $Q_i$ ) beregnes separat. Siden beregnes nye verdier ved hjelp av kjemiske reaksjoner, verdien av de tidsderiverte, samt gamle verdier.

Tidsintegrasjonen følger metoden utviklet ved Universitetet i Oslo (1). Beregning av vertikalutvekslingen følger en metode

foreslått av Pasquill (2). Horisontaladveksjonen beregnes ved vanlig brukte endelige differensformler. Formlene er massebevarende, men kan medføre kunstig spredning av forurensningene. Virkningen på resultatet av den kunstige spredningen er vurdert ved å bruke pseudo-spektral metoden (3) til adveksjonsberegningene. Pseudo-spektral metoden er mer nøyaktig, men krever samtidig betydelig mer regnetid.

Når forurensningene kommer i kontakt med bakken vil de avsettes (tørravsetning). Skogområdene vil videre avgi hydrokarboner som kan påvirke osondannelsen.

### C3.2 Beskrivelse av vertikalspredning

Vertikalfordelingen av forurensninger er gitt ved bare tre verdier og vanlige formler for numerisk beregning av vertikalutveksling blir unøyaktige. Pasquill har foreslått en metode for beregning av endringer i middeltykkelsen ( $\bar{z}$ ) og maksimalutstrekningen ( $z_m$ ) av et forurenset sjikt (4). For å unngå begrensninger knyttet til antagelsene om homogenitet i horisontalplanet, antar en at økningen i vertikalspredningen  $\bar{z}$  eller alternativt  $z_m$  er bestemt av to lokale egenskaper:

- a)  $\sigma_w(z)$  : Turbulensintensiteten uttrykt ved standardavviket i vertikalhastigheten
- b)  $l(z)$  : Turbulensskalaen  $l(z)$  er høyden  $z$ .

Enkel dimensjonsanalyse gir ved å anta at  $l$  er proporsjonal med spektralskalaen  $\lambda_m$ :

$$\frac{d\bar{z}}{dt} = \sigma_w f_1 \left( \frac{\lambda_m}{z} \right) \bar{z} \quad (C2)$$

$$\frac{dz_m}{dt} = \sigma_w f_2 \left( \frac{\lambda_m}{z} \right) z_m \quad (C3)$$

$\bar{z}$  : den midlere vertikale utstrekning av forurensningsskyen

$f_1$   
 $f_2$  : universelle funksjoner som må bestemmes empirisk

$z_m$  : den maksimale vertikale utstrekning av forurensningsskyen.

Som hypotese setter Pasquill opp følgende relasjoner:

$$\frac{d\bar{z}}{dy} = f_3 \left( \frac{K}{\bar{u}z} \right) \bar{z} \quad (C4)$$

$$\frac{dz_m}{dx} = f_4 \left( \frac{K}{\bar{u}z} \right) z_m \quad (C5)$$

K: turbulent utvekslingskoeffisient

u: horisontal vindhastighet

Ved å bruke resultater av detaljerte numeriske spredningsberegninger for kjente K-profiler blir de universelle funksjonene estimert som enkle potensfunksjoner. Disse dekker fra sterkt instabile forhold (Monin-Obukhov lengden  $L = -7$  m) og til moderat stabile forhold ( $L = 4$  m):

$$\frac{d\bar{z}}{dx} = a \left( \frac{K}{\bar{u}z} \right)^b \quad (C6)$$

$$a = 0.95; b = 1.06$$

$$\frac{dz_m}{dx} = c \left( \frac{K}{\bar{u}z_m} \right)^d \quad (C7)$$

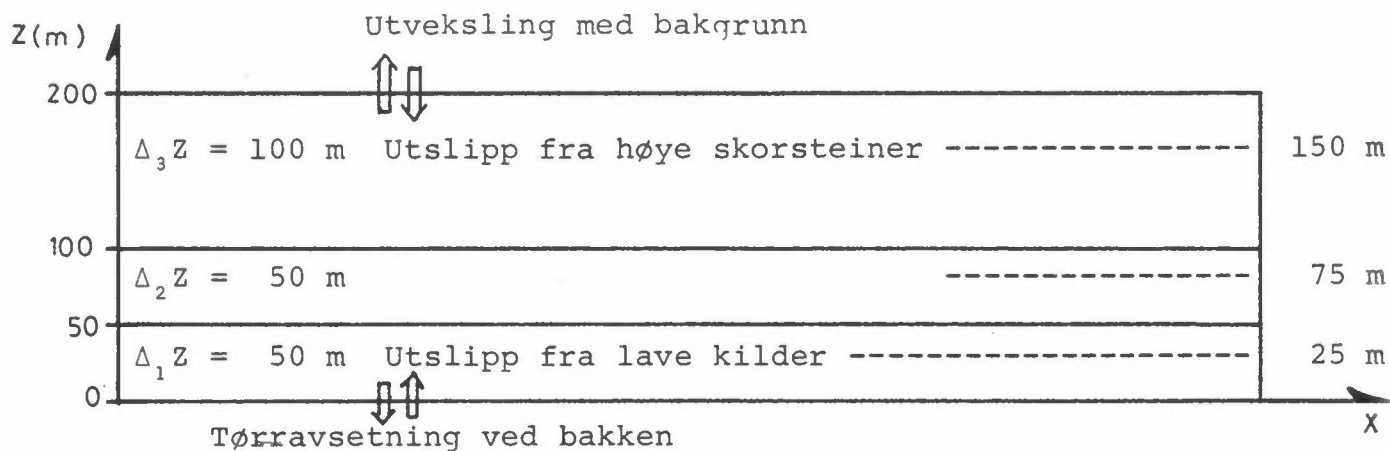
$$c = 3.5; d = 2.7$$

I våre beregninger ble disse funksjonene benyttet. Detaljerte numeriske løsninger av diffusjonsligningene langs vertikalaksen, som ville fordre omfattende beregninger i mange lag, var derved ikke nødvendig.



### C3.3 Beskrivelse av utveksling mellom lagene

Et 200 m tykt sjikt nærmest bakken er inndelt i tre lag som vist i figur C3.



Figur C3: Inndeling av forurensningssjiktet over Nedre Telemark i tre lag.

De to laveste lagene er 50 m tykke. Det høyeste laget er 100 m tykt. Det har vært nødvendig med en grov vertikaloppløsning for å begrense kravene til lagerplass og regnetid.

En regner med at luftsjiktet mellom de to laveste lagene vokser i samsvar med ligningene C6 og C7. Dette fører til en utveksling av forurensninger mellom lagene som er proporsjonal med differansen i forurensningskonsentrasjonen. Det øverste laget utveksler forurensninger med omgivelsene mens det laveste laget taper forurensninger ved tørravsetning.

$F_0$  : Tørravsetning

$$F_{1-2} = \left( \frac{d\bar{z}}{dt} \right)_{1-2} \cdot (C_2 - C_1)$$

$$F_{2-3} = \left( \frac{d\bar{z}}{dt} \right)_{2-3} \cdot (C_3 - C_2)$$

$$F_{3-b} = \left( \frac{d\bar{z}}{dt} \right)_{3-b} \cdot (C_b - C_3) \quad \text{Utveksling med bakgrunnen.}$$

C3.4 Forenklet ligningssystem som beskriver vind, temperatur og turbulens i luftsjiktet nærmest bakken.

Ifølge Busch et.al (4) kan en benytte Monin-Obukhov's teori, samt Busingers empirisk bestemte universalfunksjoner til å estimere turbulent utveksling av varme og moment i luftsjiktet nærmest bakken. Følgende ligninger løses ved iterasjon for å bestemme den vertikale utveksling av bevegelsesmengde og varme:

$$\zeta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{z+z_0}{L} \quad ; \quad L \stackrel{\text{def}}{=} - \frac{C_p \rho T_0 u_{*0}^3}{k g H_0}$$

Når  $\zeta < 0$ :

$$\frac{u}{u_*} = \frac{1}{k} \left( \ln \frac{z}{z_0} - \Psi_1 \right) \quad (\text{C8})$$

$$\Psi_1 = 2 \ln \left( \frac{1+x}{2} \right) + \ln \left( \frac{1+x^2}{2} \right) - 2 \tan^{-1} \left( \frac{x+\pi/2}{2} \right)$$

$$x = (1 - 15 \zeta)^{1/4} = \phi_m^{-1}$$

$$\frac{\bar{\theta} - \theta_0}{\theta_*} = 0.74 \left( \ln \frac{z}{z_0} - \Psi_2 \right) \quad (\text{C9})$$

$$\Psi_2 = \ln \left( \frac{1+y}{2} \right)$$

$$y = (1-9\zeta)^{1/2} = 0.74 \phi_h^{-1}$$

Når  $\zeta > 0$ :

$$\frac{u}{u_*} = \frac{1}{k} \left( \ln \frac{z}{z_0} + 4.7 \zeta \right) \quad (\text{C10})$$

$$\frac{\bar{\theta} - \theta_0}{\theta_*} = 0.74 \ln \frac{z}{z_0} + 4.7 \zeta \quad (\text{C11})$$

$$\phi_m = 1 + 4.7 \zeta$$

$$\phi_h = 0.74 + 4.7 \zeta$$

Symbolliste:

- z : vertikalkoordinat i m
- $z_0$  : ruhetsparameteren. I samsvar med empiriske data (12) settes den lik 0.6 m over land i nedre Telemark,  $1 \cdot 10^{-3}$  m over fjorden (se fig.C1). Ruhetsparameteren er definert slik at  $u = 0$  ved  $z = z_0$ .
- L : Monin-Obukhov lengden L
- $C_p$  : Luftens spesifikke varme ved konstant trykk
- $\rho$  : luftens tetthet
- $T_0$  : temperatur ved bakken
- $u_*^2$  :  $-\overline{u'w'}$  vertikalutveksling av bevegelsesmengde
- $u_*\theta_*$  :  $\overline{w'\theta'}$  =  $H_0/C_p\rho$  vertikalutveksling av varme
- k : von Karmans konstant
- $\phi_m$  : dimensjonsløs vindendring med høyden  $(kz/u_*) (\frac{\partial u}{\partial z})$
- $\phi_h$  : dimensjonsløs temperaturgradient  $(kz/\theta_*) (\frac{\partial \theta}{\partial z})$

Ifølge Hanna (5) er det nær sammenheng mellom turbulent utveksling av varme ( $K_h$ ) og turbulent utveksling av forurensning ( $K_z$ ) og en kan benytte formelen

$$K_h = K_z = 0.35 u_* z / \phi_h (z/L) \quad (C12)$$

Denne parameteren brukes senere til å beregne spredning av forurensninger.

En benytter timesvise målinger av vindhastighet i 25 m, temperatur i 25 m nivå og 3 m nivå ved Ås som utgangsdata (se figur C1). Ligningene C8 og C9 eller C10 og C11 brukes til å beregne nye verdier for henholdsvis  $u_*$  og  $\theta_*$ . Iterasjonsprosedyren konvergerer raskt.



### C3.5 Beskrivelse av horisontalspredningen

Vindmålingene ved Ås omfatter også registrering av vindfløyas horisontale svingninger (11). Standardavviket i vindretningsfluktuasjonene ( $\sigma_{\theta}$ ) er benyttet sammen med vindhastighet og gridavstand til å definere en turbulent utvekslingskoeffisient som beskriver spredningseffekten av turbulenselementer som er mindre enn gridavstanden. Følgende formler er benyttet:

$$\frac{\partial}{\partial x}(u'C_i) + \frac{\partial}{\partial y}(u'C_i') = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}\right)$$

D: Turbulent utvekslingskoeffisient horisontalt

$$D = \sigma_{\theta}^2 u(z) \cdot \Delta x$$

Nær punktkildene beskrives spredningen ved å følge bevegelsen av "forurensningspuff". Den horisontale dimensjonen ( $\sigma_y$ ) av puffene øker i samsvar med formelen:

$$\sigma_y(t+\Delta t) = \sigma_y(t) + \Delta t \cdot u \cdot \sigma_{\theta} \cdot B$$

$$B = 1.0 \text{ når } \sigma_y < 100 \text{ m}$$

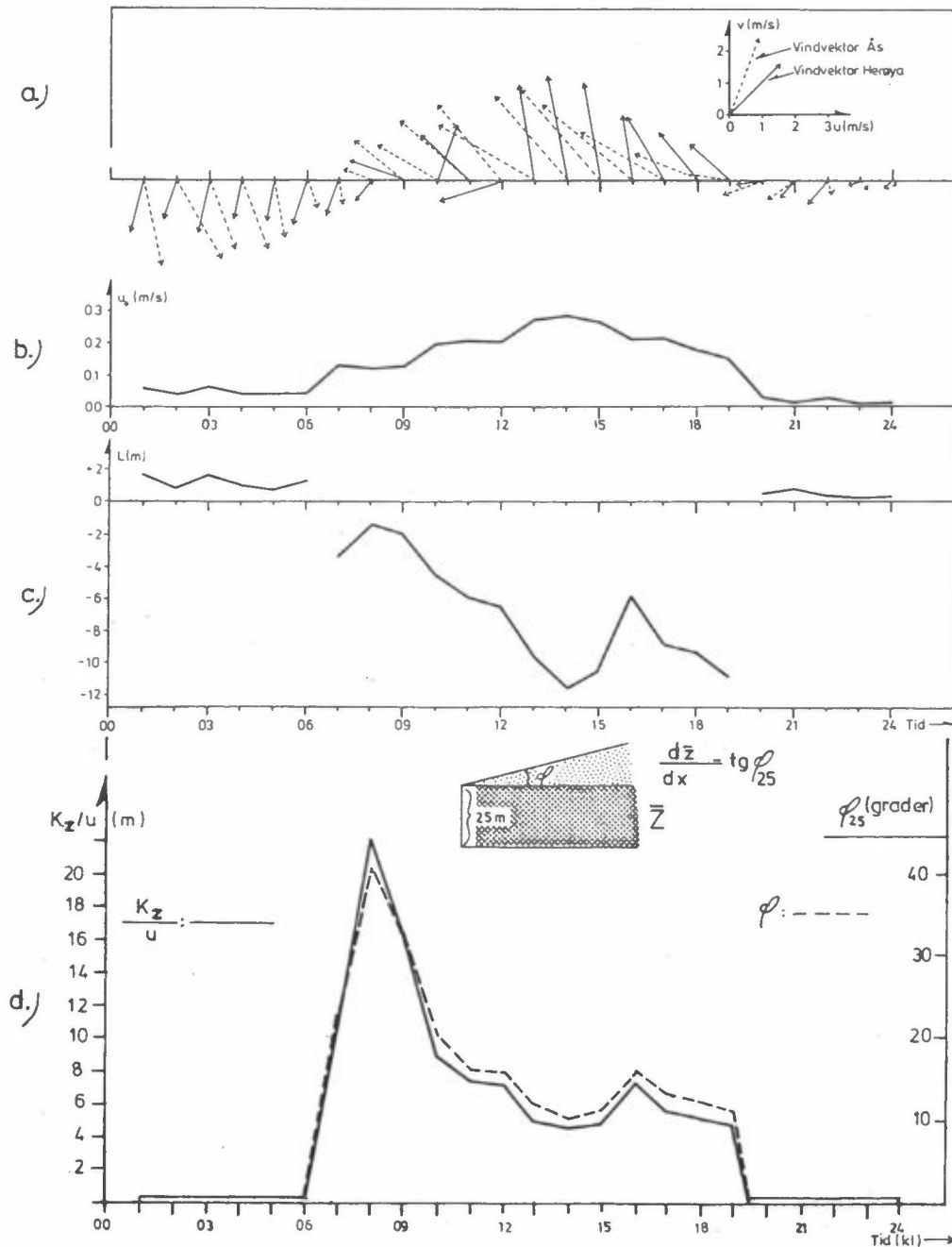
$$B = 0.5 \text{ når } \sigma_y \geq 100 \text{ m}$$

### C3.6 Spredningsforholdene i nedre Telemark

Det ble benyttet vind og temperaturobservasjoner ved Ås og ved Herøya. Timesvise vindmålinger ved Herøya ble benyttet til å beregne adveksjonen i det laveste atmosfæresjiktet (0-50 m). Vindobservasjoner fra Ås ble på tilsvarende måte benyttet til å beregne adveksjonen i de to øverste lagene (lag 2: 50-100 m; lag 3: 100-200 m).

Observasjoner av temperaturdifferansen mellom 2 og 25 m nivå over bakken ved Ås ble sammen med vindmålingene brukt til å karakterisere turbulensforholdene nær bakken over området. Vindvektorene i hvert nivå samt Monin-Obukhov lengden L og friksjonshastigheten

$u_*$  er vist som funksjon av tiden i beregningsperioden i figur C4, a, b og c.  $L$  og  $u_*$  er beregnet ved hjelp av ligningene C8-C11. På grunnlag av ligning C12 har en beregnet den turbulente utvekslingskoeffisienten  $K_z$ . Kvotienten  $\frac{K_z}{u}$  som benyttes i ligning C6 og C7 til beregning av vertikalutvekslingen er vist i figur C4d.



Figur C4: Spredningsforholdene som funksjon av tiden den 31.7.1978.

- a) Registrerte vindvektorer ved Ås og Herøya.
- b)  $u_*$  : friksjonshastigheten
- c)  $L$  : Monin Obukhov-lengden
- d)  $\frac{K_z}{u}$  : parameter som beskriver vertikalutvekslingen.

#### C4 GRENSEFLATEBETINGELSER

Beregningsmodellen fordrer kjennskap til fluks av forurensninger ned til bakken ( $F_0$ ) og opp gjennom taket i beregningsområdet ( $F_b$ ). Dessuten gjennom de vertikale grenseflatene øst, vest, sør og nord for beregningsområdet (se figur C1 og C3).

##### C4.1 Fluks av forurensninger ned til bakken, tørravsetning

I NORDFORSKs sluttrapport om mesoskala spredningsmodeller (6) finner en tørravsetning beskrevet på følgende måte:

*" I spredningsberegninger er det rimelig å definere tørravsetning som en fluks av stoff fra luften til jordoverflaten ved alle andre prosesser enn nedbør. Det er da enklest å uttrykke avsetningen som en depositions-hastighet. Ved effektstudier vil det være naturlig å definere tørravsetning som de naturlige fysiske/kjemiske prosesser, unntatt nedbør, som transporterer stoff fra luften inn i f. eks. en biomasse. I stedet for avsetnings- og deponeringshastighet, er det her rimeligere å bruke den inverse verdi som parameter, den totale motstand mot avsetning. Dette også fordi denne motstanden kan betraktes som en sum av enkeltmotstander som kan behandles for seg.*

Den totale motstand,  $r$ , kan skrives som en sum av enkeltmotstander:

$$r = r_a + r_b + r_s$$

Her er

$r_a$  = aerodynamisk motstand.  $r_a$  avhenger direkte av vindhastighet, friksjonshastighet og referansehøyde, indirekte av luftens stabilitet og overflatens ruhet. Den aerodynamiske motstanden er nær knyttet til vindprofilen  $u(z)$ , og kan i nøytrale eller stabile situasjoner tilnærmes ved:

$$r_a = u(z) / u_*^2 \quad (?).$$

$r_b$  = grenselagsmotstand. Denne motstand skyldes at overføring av moment (vektorstørrelse) og stoff (skalar størrelse) er forskjellige gjennom grenselaget.

Som oftest vil  $r_b$  bare utgjøre en mindre del av totalmotstanden, og kan reglisjeres for partikler større enn rundt 1-5  $\mu\text{m}$ .

$r_s$  = overflatemotstanden. Størrelsen av denne avhenger av overfaltetypen og tilstand. For en fuktig og våt vegetasjon kan opptaket av gass også skje gjennom bladflatene, mens det i tørrere vær vesentlig skjer gjennom spalteåpningene (stomata). Opptaket gjennom spalteåpningene, som leder inn til et fuktig indre, øker med temperatur og innfallende stråling. Opptak skjer også til jordoverflaten mellom plantene (trærne)."

Gotaas har videre gitt en oversikt over hvorledes tørravsetning innarbeides i spredningsmodeller (8).

Noen av forureningskomponentene avsettes på bakken avhengig av underlagets beskaffenhet og av turbulensforholdene i atmosfæren som bringer forurenningene i kontakt med bakken. Nær bakken er det tilnærmet stasjonære forhold og vertikalfluksen vil være uavhengig av høyden.

I laget hvor fluksen er konstant gjelder ligningen:

$$C_* u_* = F_0 = K_z \frac{\partial C}{\partial z} \quad (C13)$$

$u_*$  er beskrevet tidligere

$C_*$  må videre være kjent når fluksen  $F_0$  skal beregnes

$K_z$  og  $u_*$  finnes ved metoder som er beskrevet foran, og

konsentrasjonen  $C$  kan finnes som funksjon av høyden ved å integrere ligning (C13). Under stabile vær-situasjoner finner en ved å benytte ligningene (C10) og (C12)

$$C(z) - C_0 = C_* \left( 2.1 \ln \frac{z}{z_0} + 13.4 \left[ \frac{(z - z_0)}{L} + \frac{z_0}{L} \ln \frac{z}{z_0} \right] \right)$$



$$C_* = (C - C_0) / \left( 2.1 \ln \frac{z}{z_0} + 13.4 \left[ \frac{z - z_0}{L} + \frac{z_0}{L} \ln \frac{z}{z_0} \right] \right) \quad (C14)$$

$C_0$  betegner konsentrasjonen ved  $z = z_0$  hvor hastigheten  $U$  ifølge grenselagsteorien er null. En tilsvarende ligning finner en ved ustabile forhold i atmosfæren ved å benytte (C8) og (C12) i ligning (C13).

Tørravsetningshastigheten  $V_g$  er definert ved

$$V_g \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{r} = \frac{1}{r_b + r_s + r_a}$$

Når  $r_b + r_s \ll r_a$ , har en  $V_g \approx V_a = \frac{1}{r_a}$

I modellen beregnes forurensningskonsentrasjonene 25 m over bakken som representative verdier for 50 m tykt sjikt over bakken. Ligning (C14) viser at fluksen mot bakken i det laveste nivået vil være avhengig dels av atmosfæriske parametre, dels av forurensningsgradienten ned mot nivået  $z_0$  hvor den atmosfæriske grensesjiktmodell ikke lenger er noen god tilnærming for utvekslingen.

Av ligning (C14) finner en den maksimale verdien for fluksen mot bakken (tørravsetning) i høyden  $z$ , når konsentrasjonen ved bakkener mye mindre enn konsentrasjonen i høyden  $z$ .

$$V_{\text{max}} = V_a = \frac{u_*}{2.1 \ln \frac{z}{z_0} + 13.4 \left[ \frac{z - z_0}{L} + \frac{z_0}{L} \ln \frac{z}{z_0} \right]}$$

I ligning (C14) inngår de parametre som bestemmer den aerodynamiske motstanden mot tørravsetning. Når  $r_b$  og  $r_s$  er av samme størrelsesorden som  $r_a$  vil konsentrasjoner nær bakken være forskjellig fra null.

Konsentrasjonsprofilen må fortsatt være stasjonært og kontinuerlig. Vi har derfor

$$\frac{C_o}{r_b + r_s} = C_* u_* \quad (C15)$$

Det er utført en rekke målinger som setter konsentrasjonen ved bakken i relasjon til tørravsetning av forurensninger til bakken (9), (10).

I denne undersøkelsen regner en med forholdsvis lave verdier for tørravsetningshastigheten:

|                     |   |          |
|---------------------|---|----------|
| For ozon            | : | 0.6 cm/s |
| For nitrogenoksyd   | : | 0.1 cm/s |
| For nitrogendioksyd | : | 0.2 cm/s |
| For PAN             | : | 0.2 cm/s |

Hastighetene representerer middelveier for området og forutsettes å være konstant.

For de andre komponentene settes tørravsetningshastigheten lik null.

Ifølge beregninger av  $V_a$  i nedre Telemark finner en at i perioden (07-18) er  $V_a > 5$  cm/s. Om natten i perioden (20-06) er  $V_a < 0.03$  cm/s. Verdiene refererer til et nivå 25 m over bakken.

Måling av tørravsetningshastigheten gir verdier med stor variasjon (9) og (10) og noe av variasjonene skyldes sannsynligvis at målingene er utført i forskjellig høyde  $z$  og ved forskjellig turbulensforhold som beskrives av parametrene  $z_o$ ,  $L$  og  $u_*$ .

I modellen beskrevet i kapittel C3 beregner en konsentrasjonen 25 m over bakken som reduseres på grunn av tørravsetning. I samsvare med ligningene (C14) og (C15) defineres

$$V_a \cdot (C - C_o) = u_* C_* \quad (C16)$$

$$V_a = u_* / \left( 2.1 \ln \frac{z}{z_o} + 13.4 \left[ \frac{z - z_o}{L} + \frac{z_o}{L} \ln \frac{z}{z_o} \right] \right)$$

$$V_{b,s} = 1 / (r_b + r_s) \quad (C17)$$

$V_a$  kan beregnes ved atmosfæriske parametre.  $V_{b,s}$  må bestemmes empirisk fordi den er avhengig av kjemiske reaksjoner, diffusjonsprosesser og plantenes biologiske aktivitet.

Av ligningene (C15) og (C16) har en:

$$V_{b,s} C_o = V_a (C - C_o)$$

$$\frac{V_{b,s}}{V_a} = \frac{C - C_o}{C_o} \quad (C18)$$

Sammenligner en observerte verdier for tørravsetning ( $V_a$ ) med beregnede verdier for den aerodynamiske tørravsetning, finner en: Om dagen er  $V_o \ll V_a$ , og idet observasjonene vesentlig foretas om dagen, har en at  $V_{b,s} \approx V_o$ :

$$0 < \frac{C - C_o}{C_o} \ll 1 \text{ og } C \approx C_o$$

Under disse forholdene beregner en fluksen  $F_o$  ved konsentrasjonen i det laveste laget i modellen (C1):

$$F_o = V_o \cdot C_1$$

Om natten har en:

$$V_{b,s} \geq V_o \gg V_a$$

Ifølge ligning (C18):

$$\frac{C-C_o}{C_o} \gg 1$$

$$C \gg C_o$$

Under disse forholdene regner en med at  $C_o \approx 0$  og at fluksen  $F_o$  beregnes ved ligning (C16).

Ved svakt stabil og nøytral temperatursjiktning i atmosfæren vil  $V_a \approx V_o$  for komponentene som er nevnt foran.

Fra ligning (C15) og (C16) finnes to uttrykk for fluksen  $F_o$  som gir

$$C_o V_{b,s} = (C-C_o) u_* f(z, z_o, L) \quad (C19)$$

$$C_o V_{b,s} = \frac{C}{\frac{1}{u_* f(z, z_o, L)} + \frac{1}{V_{b,s}}} = \frac{C}{r_a + r_{b,s}} = F_o$$

$$C_o = \frac{C}{V_{b,s} (r_a + r_{b,s})} = \frac{C}{\frac{r_a}{r_{b,s}} + 1}$$

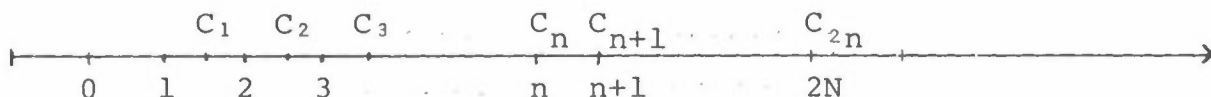
$$r_a = \frac{1}{u_*} \left( 2.1 \ln \frac{z}{z_o} + 13.4 \frac{z-z_o}{L} + \frac{z_o}{L} + \ln \frac{z}{z_o} \right)$$

I modellberegningen setter en under disse forholdene  $r_{b,s} = r_o'$ , benytter konsentrasjonen i 25 m nivå og beregner  $r_a$  ved hjelp av de meteorologiske parametrene.

#### C4.2 Fluks av forurensninger fra bakken - naturlige kilder til hydrokarboner

Skogområdene slipper ut hydrokarboner og vertikaltransporten kan beskrives av de samme ligningene som gitt i avsnitt C4.1. I utslippsestimatet som er beskrevet i vedlegg A har en antatt at  $|r_a| \sim |r_{b,s}|$ . Derfor har en  $C \ll C_0$  (lign. C18). Et estimat av  $r_a$ , samt observerte verdier av  $C_0$  brukes så til å estimere kildestyrken. På grunnlag av beregningsresultatene vil en drøfte disse resultatene nærmere. Av ligning (C18) ser en at for å få bedre estimater for kildestyrken til hydrokarboner må en samtidig registrere terpenkonsentrasjonene i minst to nivåer og parametrene som beskriver  $r_a$ . Nye målinger bør også registrere døgnforløpet av konsentrasjonene, samt den aerodynamiske motstanden for å beskrive døgnforløpet av utslippsmengden fra de naturlige kildene til hydrokarboner. Det er sannsynlig at  $r_{b,s}$  avhenger av  $C_0$  og at naturlige kilder til hydrokarboner ikke øker proporsjonalt med  $C_0$ . Bedre kjennskap til bestemmende parametere er nødvendig.

C5 PSEUDOSPEKTRALMETODEN BRUKT TIL NUMERISK BEREGNING  
AV HORIZONTAL ADVEKSJON



En periodisk funksjon som er kjent i et endelig antall gridpunkter (2N) kan skrives som en sum av sinus og cosinus-funksjoner som vist i ligning C20. Verdien i et gridpunkt (nr n) kan skrives på følgende form:

$$C_n = \sum_{k=0}^N a_k \cos \pi k \frac{n}{N} + \sum_{k=1}^N b_k \sin \pi k \frac{n}{N} \quad (C20)$$

$$a_k = \frac{2}{2N} \sum_{n=1}^{2N} C_n \cos(k\pi \frac{n}{N})$$

$$a_0 = \frac{1}{2N} \sum_{n=1}^{2N} C_n$$

$$b_k = \frac{2}{2N} \sum_{n=1}^{2N} C_n \sin(k\pi \frac{n}{N})$$

En funksjon  $C_n(x_n)$  som er kjent i 2N punkter, kan skrives entydig og eksakt på formen som er gitt ovenfor. Når en numerisk skal beregne den deriverte av funksjonen  $C_n$ , bruker en den deriverte av den kontinuerlige funksjonen gitt i ligning C21.

$$c(x) = \sum_{k=0}^N a_k \cos \frac{2\pi}{L_k} x + \sum_{k=1}^N b_k \sin \frac{2\pi}{L_k} x \quad (C21)$$

$$\frac{dc(x)}{dx} = - \sum_{k=1}^N \frac{2\pi}{L_k} \cdot a_k \sin \frac{2\pi}{L_k} x + \sum_{k=1}^N \frac{2\pi}{L_k} b_k \cos \frac{2\pi}{L_k} x \quad (C22)$$

$$\frac{d^2c(x)}{dx^2} = - \sum_{k=1}^N \left(\frac{2\pi}{L_k}\right)^2 a_k \cos \left(\frac{2\pi}{L_k}\right) x - \sum_{k=1}^N \left(\frac{2\pi}{L_k}\right) 2b_k \sin \left(\frac{2\pi}{L_k}\right) x \quad (C23)$$

$$L_k = \frac{2N\Delta x}{k} \quad (C24)$$

De deriverte funksjonene brukes for å gi et estimat av de deriverte i gridpunktene.

$$\begin{aligned} \left(\frac{dc}{dx}\right)_n &= - \sum_{k=1}^N \left(\frac{2\pi}{L_k}\right) \cdot a_k \cdot \sin \left(\frac{2\pi}{L_k} n\Delta x\right) + \\ &+ \sum_{k=1}^N \frac{2\pi}{L_k} \cdot b_k \cdot \cos \left(\frac{2\pi}{L_k} n\Delta x\right) \end{aligned} \quad (C25)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2c}{dx^2}\right)_n &= - \sum_{k=1}^N \left(\frac{2\pi}{L_k}\right)^2 \cdot a_k \cdot \cos \left(\frac{2\pi}{L_k} n\Delta x\right) - \\ &\sum_{k=1}^N \left(\frac{2\pi}{L_k}\right) \cdot b_k \sin \left(\frac{2\pi}{L_k} n\Delta x\right) \end{aligned} \quad (C26)$$

C6 TIDSINTEGRASJON - NUMERISK STABILITET  
AV PSEUDOSPEKTRALMETODEN

Fotokjemiberegningene i Nedre Telemark krever stor lagerplass i regnemaskinen. Det var derfor nødvendig å utføre beregningene med en enkel tidsintegrasjon.

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_{(r,j)} \approx \frac{c_{(r,j)}^{(k+1)} - c_{(r,j)}^{(k)}}{\Delta t} \quad (C27)$$

$$(f)_{(r,j)}^{(k)} = f(r\Delta x, j\Delta y, k\Delta t):$$

Indeksene i parentes betegner funksjonsverdiene i punktet  $r = r\Delta x$ ,  $y = j\Delta y$  ved tidspunktet  $t = k\Delta t$ .

$\Delta x$ ,  $\Delta y$ : Gridavstand i henholdsvis x- og y-retning.  
 $\Delta t$  : Tidsskrittet.

Ved vurdering av det numeriske regneskjema ser en på løsningen av

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -u \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (C28)$$

c: Forurensningskonsentrasjon.  
u: Vindhastighet.  
D: Turbulent diffusjonskoeffisient.

Ligning 25, 26 og 27 settes inn i ligning 28 som gir det numeriske regneskjemaet. Når u og D er konstante, kan regneskjemaet vurderes ved å sette inn en bølgekomponent.

$$c_{x_j}^{(r)} = \bar{\omega}^r e^{ikx_j} = \omega^r (\cos kx_j + i \sin kx_j) \quad (C29)$$



- $C_{x_j}^{(r)}$  : Forurensningskonsentrasjonen gitt i gridpunkt  $x_j = j\Delta x$  ved tidspunktet  $t_r = r\Delta t$ .  
 $k$  : Bølgetallet.  
 $\omega^r$  : Forsterkningsfaktoren opphøyet i  $r$ 'te potens.  
 $i = \sqrt{-1}$  : Imaginær enhet av et komplekst tall.

Innsatt i det numeriske regneskjemaet får en kjennskap til endringen med tiden ved å vurdere  $\omega$ :

$$\frac{(\omega^{r+1} - \omega^r) e^{ikx_j}}{\Delta t} = u ik\omega^r e^{ikx_j} - Dk^2\omega^r e^{ikx_j}$$

$$\frac{\omega - 1}{\Delta t} = -u ik - Dk^2$$

$$\omega = 1 - Dk^2\Delta t - uik\Delta t$$

Det numeriske regneskjemaet er stabilt når  $|\omega| \leq 1$ . Stabilitet er videre en nødvendig forutsetning for at regneskjemaet vil konvergere mot den analytiske løsningen når tidsskrittet  $\Delta t$  går mot null.

$$|\omega| = 1 - 2Dk^2\Delta t + D^2k^4\Delta t^2 + u^2k^2\Delta t^2$$

Regneskjemaet er stabilt når

$$D^2k^4\Delta t^2 + u^2k^2\Delta t^2 < 2Dk^2\Delta t$$

$$\Delta t < \frac{2D}{(D^2k_m^2) + u^2} = \frac{2D}{D^2\left(\frac{\pi}{\Delta x}\right)^2 + u^2} \quad (C30)$$

$k_m$  : Det maksimale bølgetallet som kan oppløses i gridsystemet  $\left(\frac{\pi}{\Delta x}\right)$  (se ligning C20).

Av ligning C30 ser en at fordelingen av forurensninger må påvirkes av diffusjon for at regneskjemaet skal være stabilt. Det medfører ingen begrensning av praktisk betydning da forurensninger i atmosfæren alltid påvirkes av turbulent diffusjon ( $D > 0$ ). Ved en vindhastighet  $u$ , turbulent diffusjonskoeffisient  $D$  og en gridavstand  $\Delta x$  kan det alltid velges en  $\Delta t$  slik at det numeriske regneskjemaet er stabilt. Dersom  $u$  og  $D$  varierer i beregningsområdet vil kravet til stabilitet fortsatt være oppfylt når en benytter den største verdien av  $u$  og den minste verdien av  $D$  i ligning C30.

C7 REFERANSER

- (1) Hesstvedt, E.,  
Hov, Ø.,  
Isaksen, I.,  
Quasi-steady state approximations  
in air pollution modelling:  
Comparison of two numerical  
schemes for oxidant prediction.  
Institutt for Geofysikk, Universi-  
tetet i Oslo, Juli 1977.  
Institute Report Series Report No 25.
- (2) Pasquill, F.,  
Some topic relating to modelling of  
dispersion in boundary layer.  
Washington D.C. 1975.  
(EPA-650/4-75-015.)
- (3) Christensen, O.,  
Prahm, L.P.,  
A Pseudospectral model for disper-  
sion of atmospheric pollutants.  
*J.Appl.Meteor.*, 15 (1976), 1284-1294.
- (4) Busch, N.E.,  
Chang, S.W.,  
Anthes, R.A.,  
A Multi-Level model of the plane-  
tary boundary layer suitable for  
use with mesoscale dynamic models.  
*J.Appl.Meteor.*, 15 (1976), 909-919.
- (5) Hanna, S.R.,  
A review of the influence of new  
boundary layer results on diffusion  
prediction techniques.  
*I: WMO symposium on boundary  
layer physics applied to  
specific problems of air.*  
Geneve 1978 (WMO-No 510),  
s. 119-126.
- (6) Sivertsen, B.,  
Luftkvalitetsmodeller. Sluttrapport  
Nordforsk-prosjektet. Mesoskala  
spredningsmodeller.  
(Nordforsk. Miljøvårdssekretariatet  
Publikasjon 1979:1.)
- (7) Dovland, H.,  
Eliassen, A.,  
Dry deposition on a snow surface.  
*Atmos.Environ.* 10, (1976), 783-785.
- (8) Gotaas, Y.,  
Tørravsetning og spredningsmodeller.  
En oversikt. Nordforsk-seminar.  
Norrköping 1977. (NILU OR 72/78.)

- (9) McMahon, T.A.,  
Denison, P.J.,  
Empirical atmospheric deposition  
parameters - A survey.  
*Atmos. Environ.* 13 (1974), 571-585.
- (10) Droppo, J.G.,  
Dry removal of air pollutants by  
vegetation canopies.  
Proceedings from the Fourth National  
Conference on Fire and Forest  
Meteorology.  
St. Louis, MO, Nov 16-18, 1976.
- (11) Berg, T.C.,  
Sivertsen, B.,  
An electronic monitor for measuring  
atmospheric turbulence.  
*I: WHO technical conference on instruments  
and methods of observation (TECIMO),  
Papers, Hamburg 1977, (WMO publ.  
no 480), s. 242-248.*
- (12) Smedman-Høgstrøm, A.S.  
Høgstrøm, U.  
A practical method for determining  
wind frequency distributions for  
the lowest 200 m from routine meteorological data.  
*J. Appl. Meteor.* 17, 942-954 (1978).

## VEDLEGG D

### LANGTRANSPORT AV OKSYDANTER\*

#### INNHOLD

- D1: Ozonmålinger og identifikasjon av mulige kildeområder.
- D2: Numerisk langtransportmodell.
- D3: Ozonutvilingen.
- D4: Oppsummering.

\* Del av hovedfagarbeid utført av Kjell Horntveth ved  
Institutt for Geofysikk, Universitetet i Oslo, 1980.



## LANGTRANSPORT AV OKSYDANTER

### D1 OZONMÅLINGER OG IDENTIFIKASJON AV MULIGE KILDEOMRÅDER

Målinger av ozon og nitrogenoksyder i nedre Telemark og i Oslo indikerer at det i spesielle vær-situasjoner er muligheter for at oksydantene har sin opprinnelse utenfor Norge. Det er flere kriterier for at en luftpakke som inneholder ozon, er transportert over store avstander:

- (i) Høy ozonkonsentrasjon med liten døgnlig variasjon.
- (ii) Meget lavt nitrogenoksydnivå.

Transporttiden fra England eller det europeiske kontinentet er ved svak vind av størrelsesorden 2-4 dager.

Ozonmålinger fra nedre Telemark indikerer at langtransport kan forekomme i enkelte vær-situasjoner (1). Til en av disse episodene, 16.-17. juli 1976, hvor vindforholdene lå godt til rette for transport fra England, er det tilgjengelige observasjoner (2), som viser en meget lang ozonepisode i Syd-England fra sommersolverv fram til midt i juli. Et av målestedene var Harwell som hver dag i perioden 22. juni til 9. juli målte over 100 ppb ozon i mer enn 8 timer.

### D2 NUMERISK LANGTRANSPORTMODELL

Kjemisk generering og spredning av ozon og andre sekundære komponenter er modellert i en to-dimensjonal numerisk transportmodell med kjemi. Resultatene er brukt som utgangsdata og data for forurensningskonsentrasjonene i luften som strømmer inn i beregningsområdet for nedre Telemark. Gridnettet er lagt fra England til Norge mellom  $50^{\circ}\text{N}$  og  $60^{\circ}\text{N}$  med 85.5 km horisontal gridavstand og med variabel gridavstand vertikalt (200 m opp til 3.1 km og 1000 m mellom 3.1 og 7.1 km med nederste nivå i

100 m i tilsammen 20 nivåer). Fig. D.1 viser hvordan modellen er bygget opp.

Transporten er først og fremst bestemt av horisontal adveksjon og vertikal turbulent diffusjon, og for hver kjemisk komponent må kontinuitetsligningen løses:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial y} (c_i \bar{v}) + \frac{\partial}{\partial z} (K_z M \frac{\partial}{\partial z} (x_i)) + P_i - Q_i c_i \quad (D.1)$$

der:

- $c_i$  : molekylkonsentrasjonen av komponent i
- $\bar{v}$  : horisontal middelvind
- $K_z$  : vertikal turbulent diffusjonskoeffisient
- $M$  : total molekylkonsentrasjon (lufttrykket)
- $x_i$  : blandingsforholdet for komponent i;  $x_i = c_i/M$
- $P_i$  : utslipp og kjemisk produksjon
- $Q_i c_i$  : tørravsetning, utvasking og kjemisk tap

Vindhastigheten som er brukt, er 4 m/s i nivå 1 økende til ca. 8 m/s i nivå 20. Det er ingen horisontal vindgradient.

Diffusjonsfeltet er satt konstant lik 5 m<sup>2</sup>/s under 1.5 km; derover logaritmisk avtagende til minimum 0.2 m<sup>2</sup>/s.

Det slippes ut nitrogenoksyder, svoveldioksyd og de viktigste hydrokarboner i punktene (15.1) til (18.1), tilsvarende emisjon over England.

Tørravsetning ved bakken er regnet for komponentene O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, PAN, SO<sub>2</sub> og SO<sub>4</sub> ved at avsetningshastigheten er parametrisert til nivå 1 med antagelse av indifferert sjiktning under dette nivå i samsvar med Garlands metode (3). Metoden er sannsynligvis god når sjøen er varmere enn luften. Når sjøen er kaldere enn luften, reduseres tørravsetningen. Fluksen gjennom nivå 1 nedover på grunn av tørravsetning er gitt ved:



$$F_i = (A^2/\bar{v} + 1/v_{s,i})^{-1} \cdot c_i \quad (D.2)$$

der  $A = \frac{1}{\kappa} \ln\left(\frac{z}{z_0}\right)$  hvor  $\kappa (= 0.41)$  er von Karmans konstant,  $z_0$  er overflatens ruhet og  $z = 100$  m.  $\bar{v}$  er vindhastigheten i 100 m.  $v_{s,i}$  er avstandshastigheten ved bakken av komponent  $i$ ; for  $O_3$  er denne satt til 0.6 cm/s over land og 0.1 cm/s over hav, hvilket gir effektiv avsetningshastighet over land lik 0.48 cm/s, og over hav 0.078 cm/s for ruheter henholdsvis 50 cm og 0.01 cm.

Temperatur og strålingsforhold er som for juli måned med skyfri himmel. Luftfuktigheten er satt til 60%, og det er ikke vann-dråper i luften.

Kjemidelen omfatter kjemiske reaksjoner mellom komponenter. Den har også vært nyttet som basis for Telemarkmodellen, men der er bl.a. svovelforbindelser utelatt.

Langtransportmodellen integreres i 168 timer med full døgnlige variasjon av strålingsforholdene, mens  $v$ -,  $K_z$ -,  $T$ - og  $M$ -profilene i tillegg til utslippsfluksene er konstante i tiden.

### D3 OZONUTVIKLINGEN

Figurene D.2-9 viser ozonfeltet kl. 12 for hver dag i integrasjonsperioden. Vertikalaksen er kuttet ved 3.1 km; utslipp fra bakken er uten betydning over dette nivå på den aktuelle tidsskalaen.

Fig. D.2 viser initialfeltet. Ozonmengden avtar med høyden fra vel  $8 \times 10^{11}$  molekyler  $\text{cm}^{-3}$  nederst, til litt over  $7 \times 10^{11}$  molekyler  $\text{cm}^{-3}$  øverst i feltet.

Fig. D.3 viser ozonfeltet etter 24 timers integrasjon. Det har dannet seg et maksimum på  $1.1 \times 10^{12}$  molekyler  $\text{cm}^{-3}$  (44 ppb) omtrent én gridavstand fra grensen av kildeområdet. Tørravsetningen har forårsaket reduserte ozonverdier nærmest bakken ved utstrømningsranden.

Fig. D.4 viser en markert ozonproduksjon. Maksimumsområdet er blitt transportert til midt over Nordsjøen, hvor konsentrasjonen er kommet opp i ca.  $1.7 \times 10^{12}$  molekyler  $\text{cm}^{-3}$  (68 ppb). Lengst i nord skaper tørravsetningen vertikal gradient i konsentrasjonen.

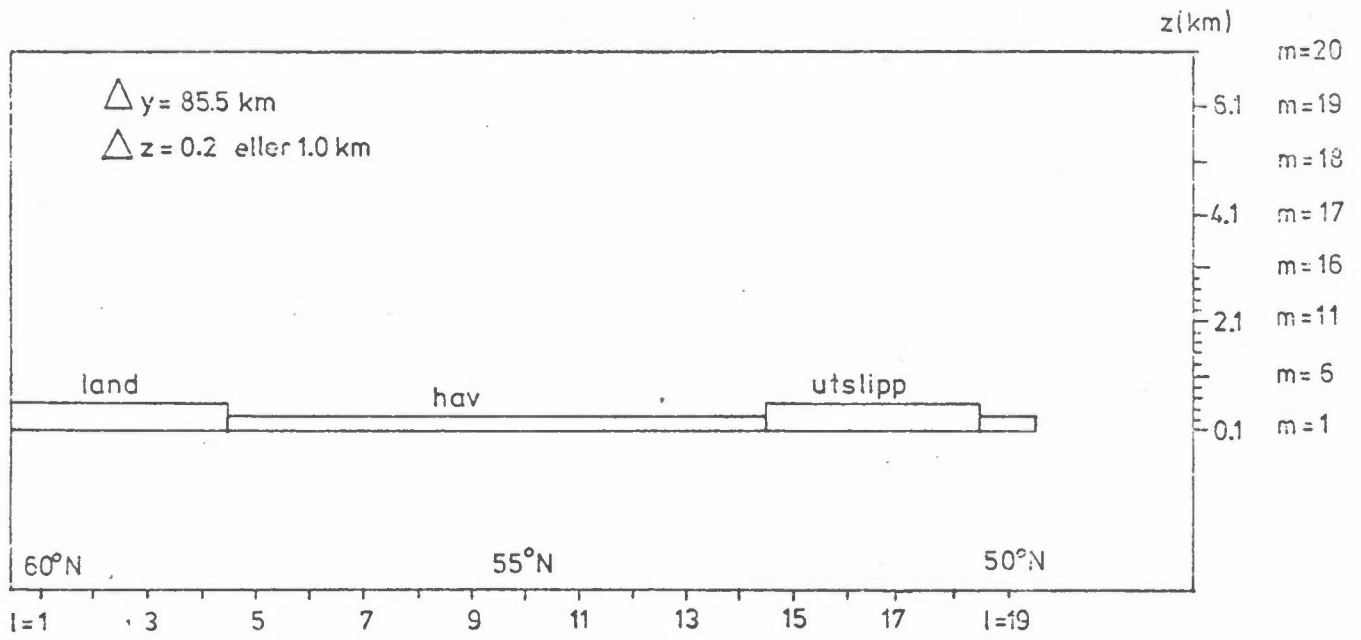
Konsentrasjonsfeltet etter 72 timers integrasjon er vist i fig. D.5. Maksimumsområdet har forflyttet seg ca. to grid-avstander på 24 timer, og konsentrasjonen overstiger  $1.8 \times 10^{12}$  molekyler  $\text{cm}^{-3}$  (72 ppb).

Etter omkring fire døgns integrasjon inntreer tilnærmet stasjonærhet; integrasjonstiden blir nå lenger enn gjennomstrømningstiden for modellen, og den døgnlige variasjonen blir den samme for ozon de påfølgende dager. Dette kommer tydelig fram i områdene lengst fra kildene hvor det har inntrådt likevekt mellom produksjons- og tapsmekanismene. Ved kysten av mottakerområdet ligger ozonkonsentrasjonen på ca. 70 ppb (fig. D.6-9).

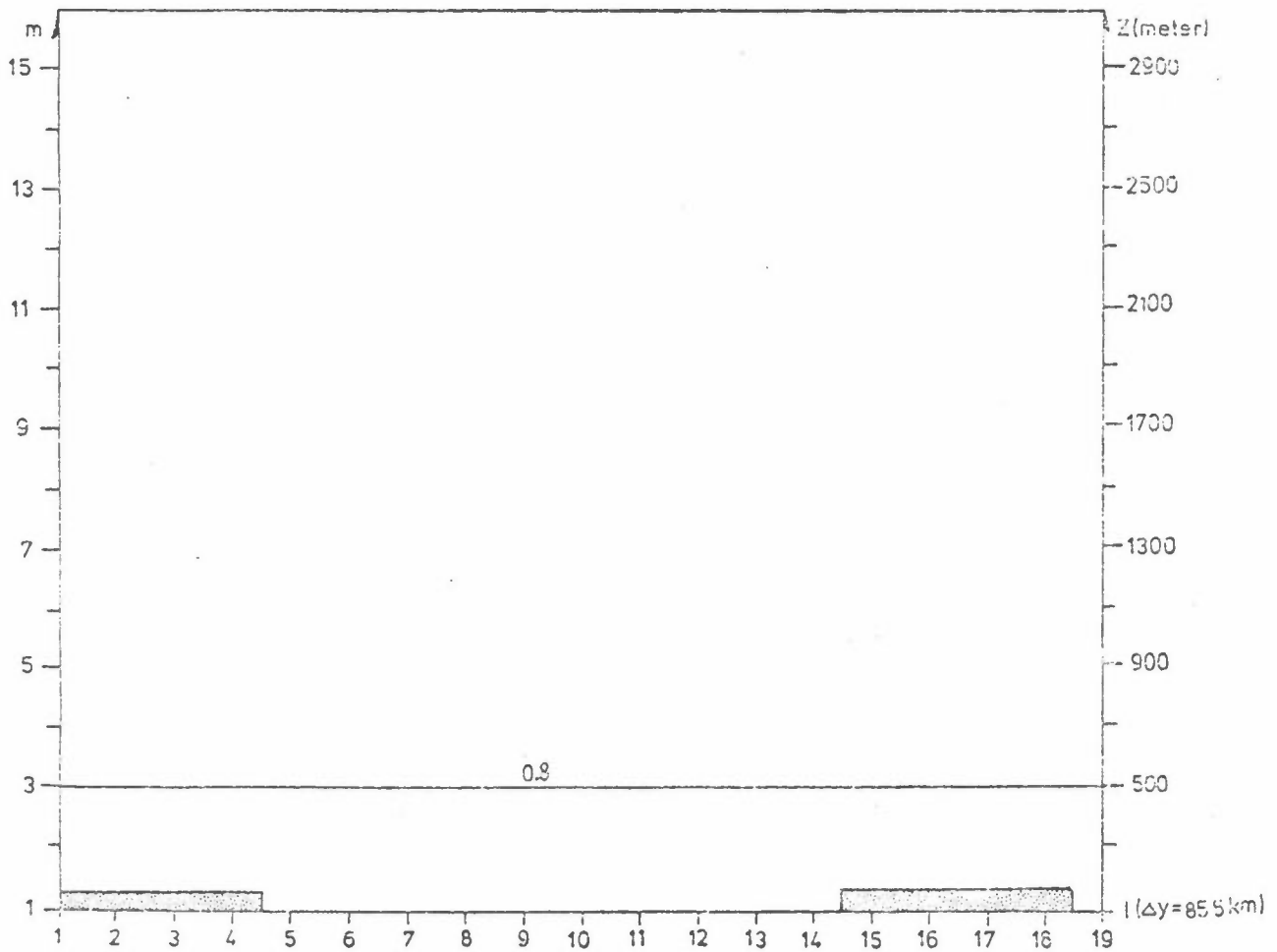
Beregningene viser videre at den døgnlige variasjonen i ozonkonsentrasjonene etter at feltene er blitt stasjonære bare er 2-5% fra døgnmidlet langt fra kildeområdet, mens nær-kildeområdet har et mye større avvik; 30% for  $\lambda=13$ , og 50-60% i selve kildeområdet (se fig. D.10-11).

#### D4 OPPSUMMERING

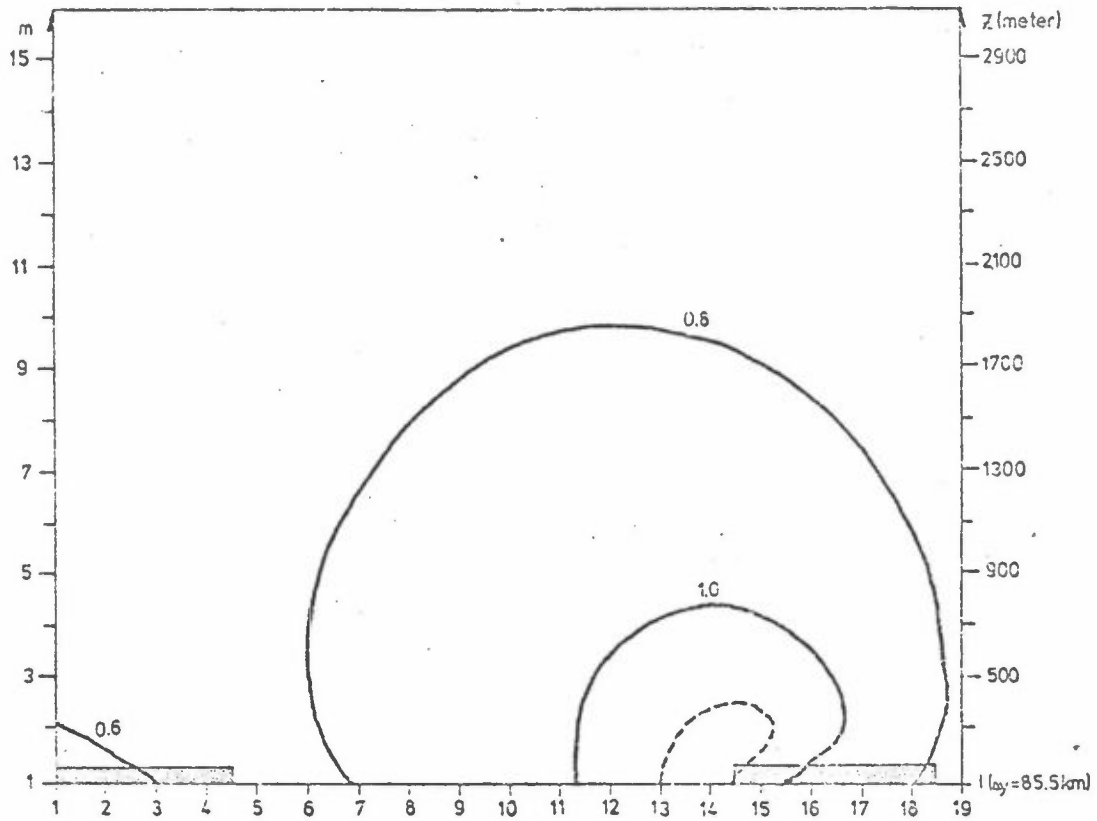
Beregningene viser at oksydanter kan dannes på regional skala (~ 1000 km) under spesielle værforhold. Ved å velge blandingshøyden lavere, f.eks. 1.3 km, vil ozonkonsentrasjonen langt fra kildeområdet sannsynligvis kunne komme opp i omkring 100 ppb (4).



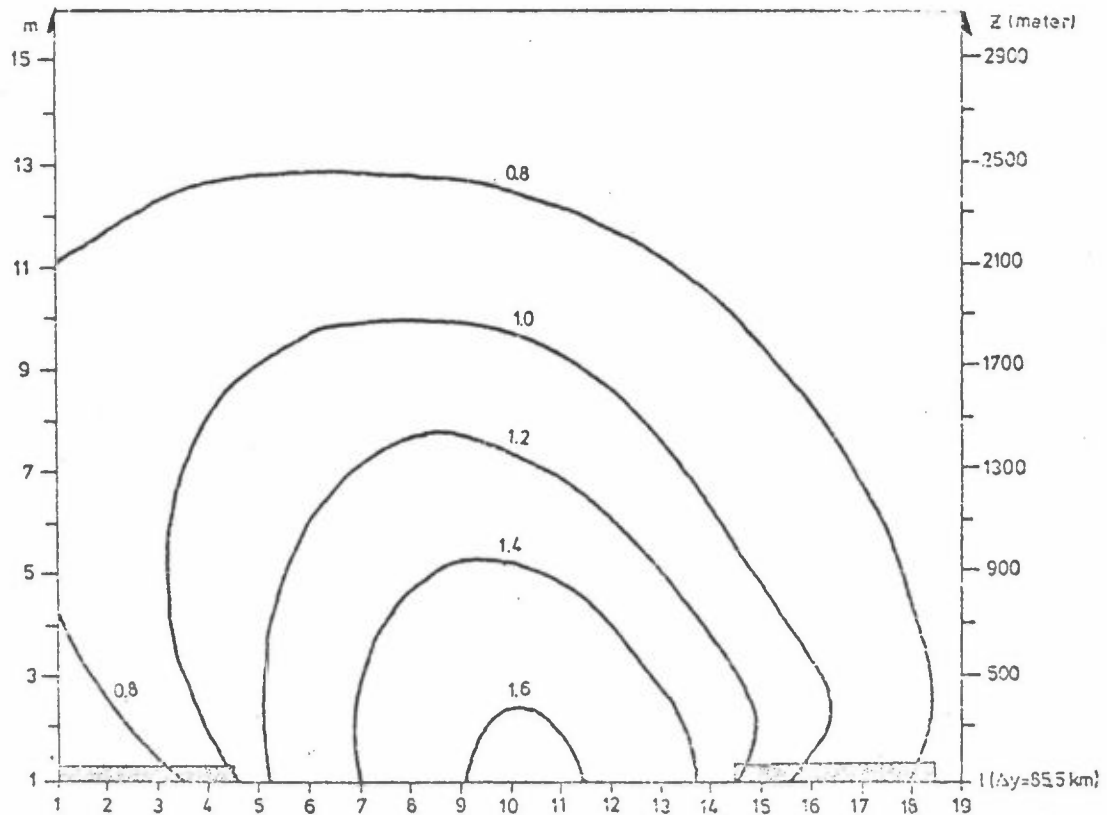
Figur D1: Hvordan modellen er bygget opp; gridet og topografien.



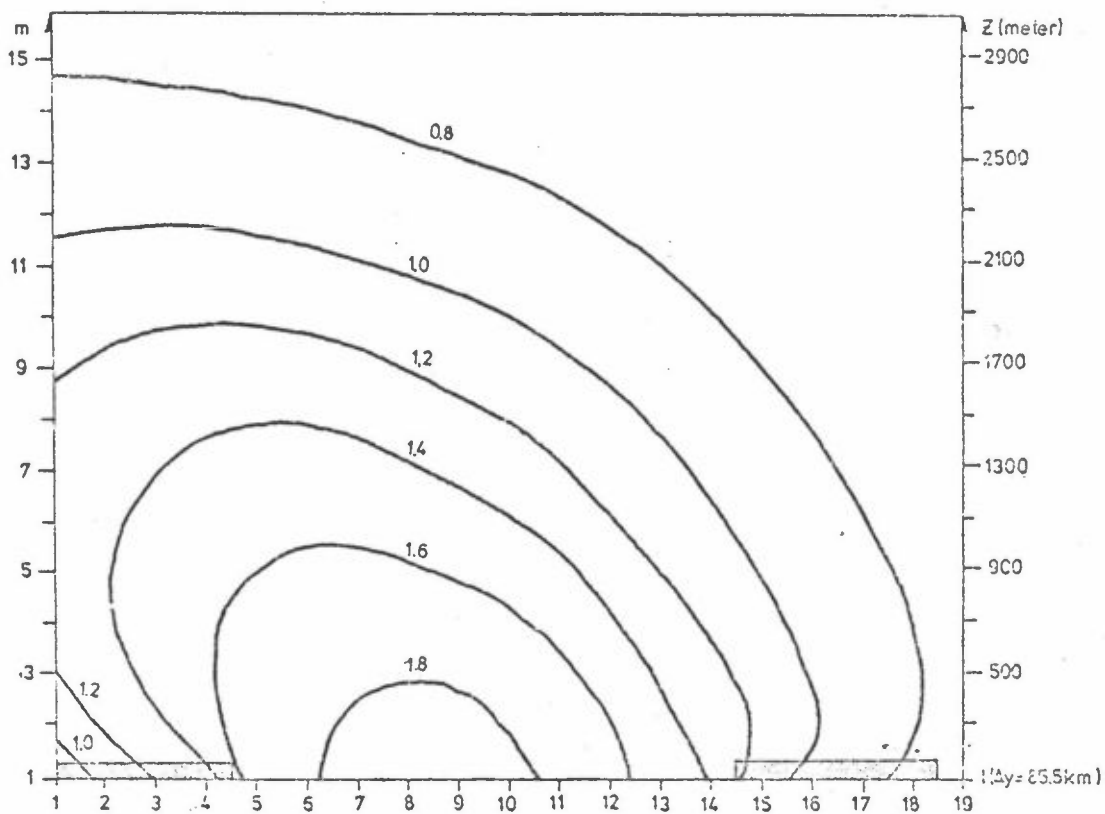
Figur D2: Initialfeltet for ozon kl. 12.



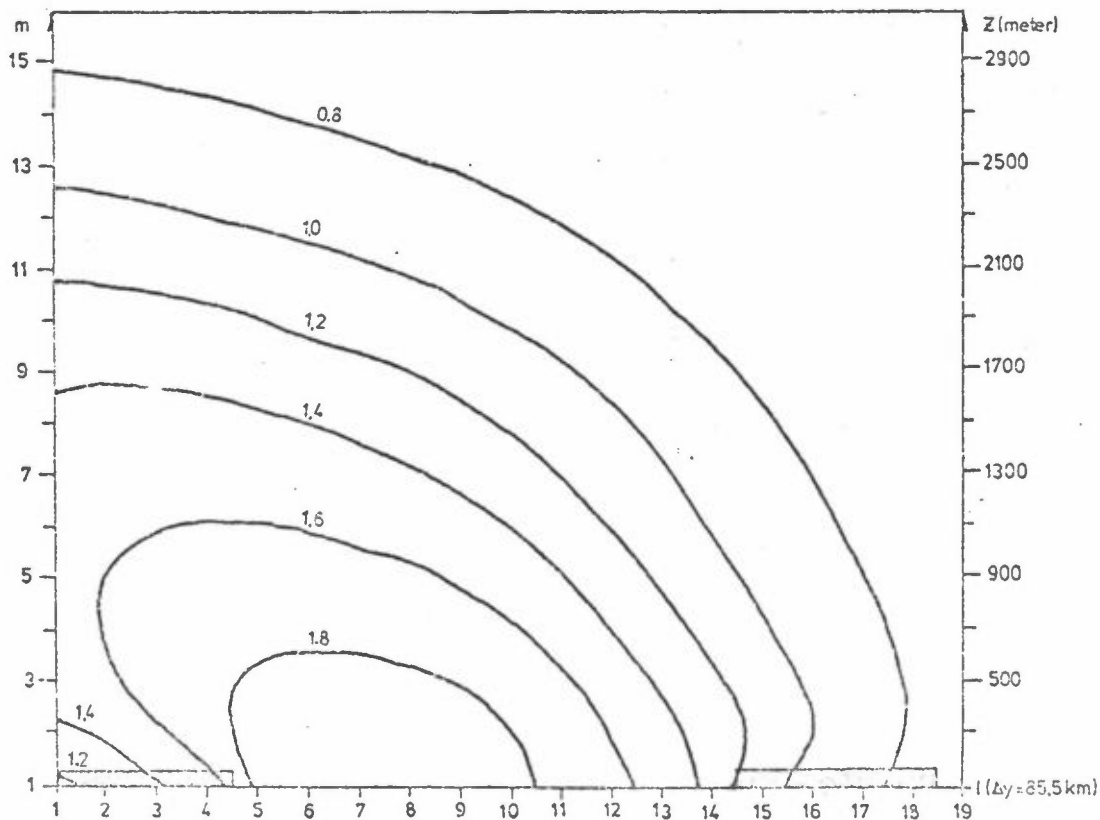
Figur D3: Ozonfeltet etter 24 timers integrasjon.



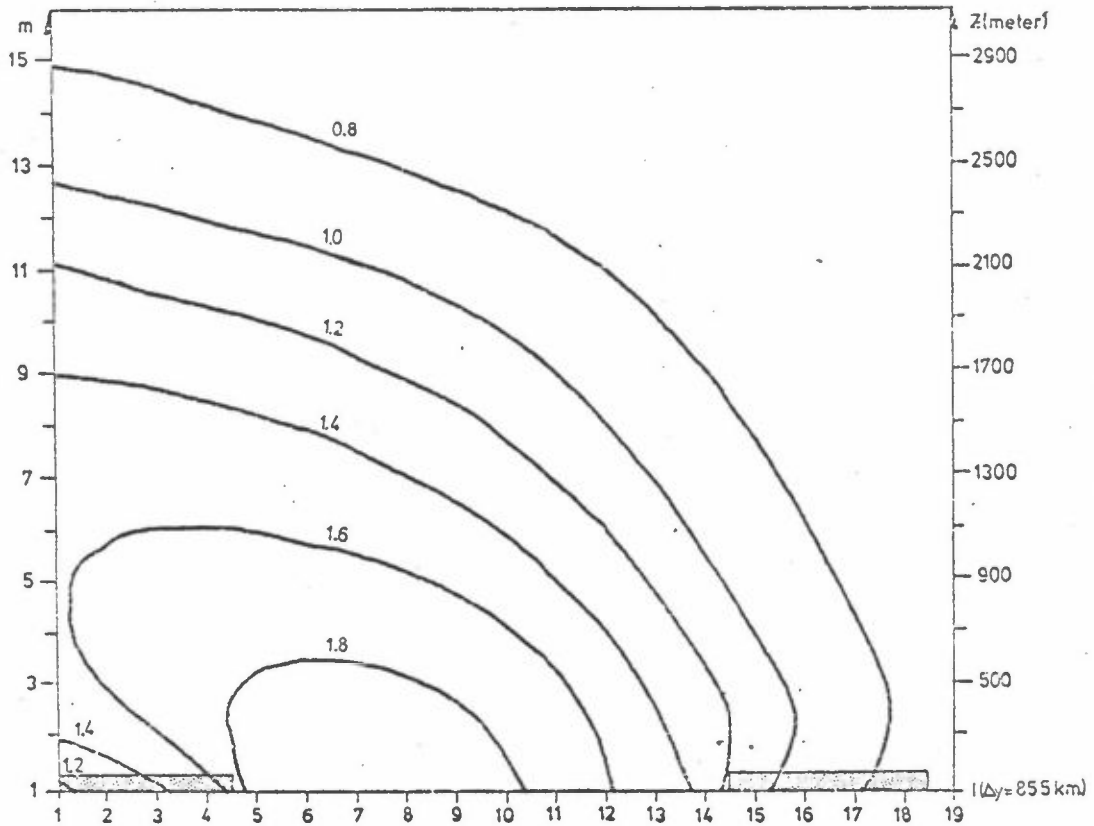
Figur D4: Ozonfeltet etter 48 timers integrasjon.



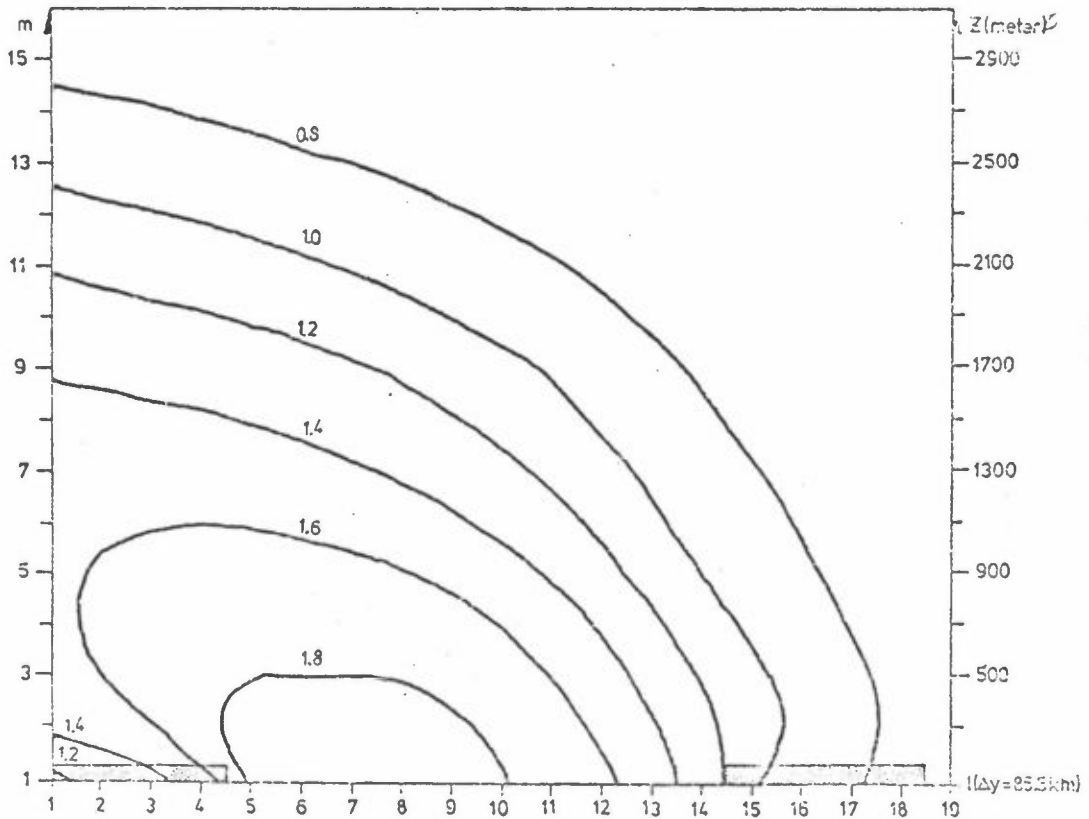
Figur D5: Ozonfeltet etter 72 timers integrasjon.



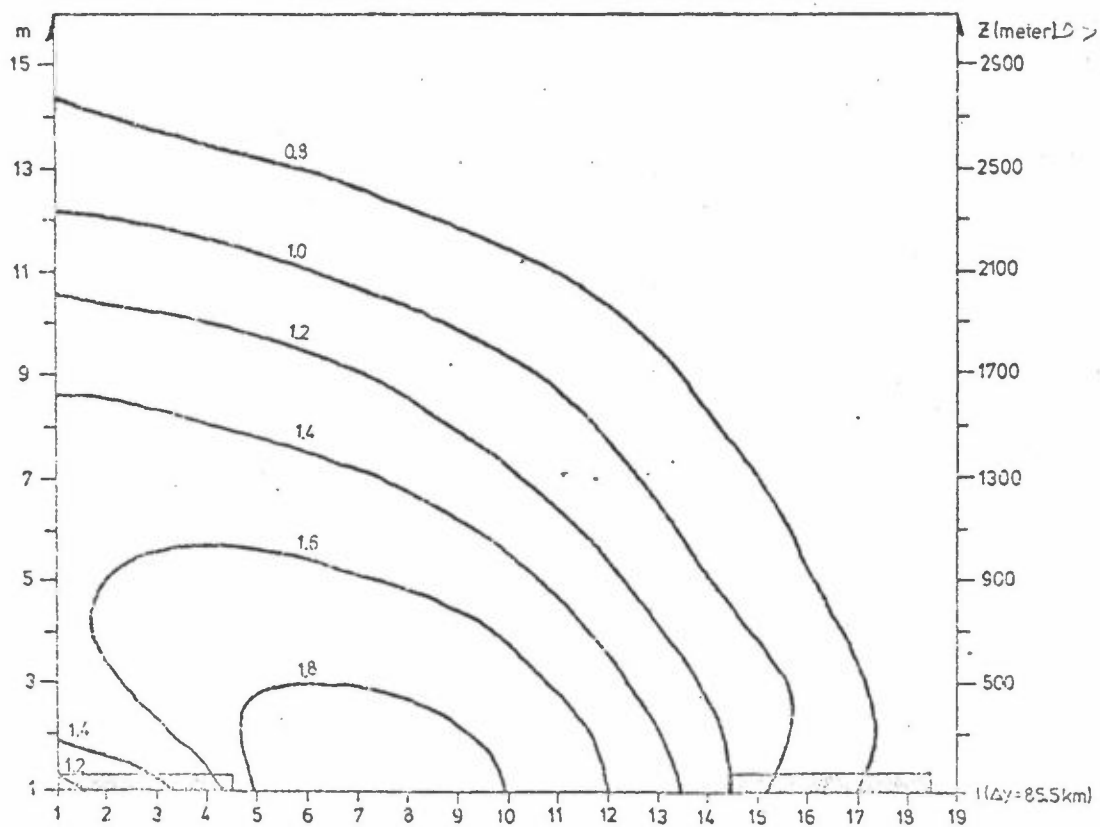
Figur D6: Ozonfeltet etter 96 timers integrasjon.



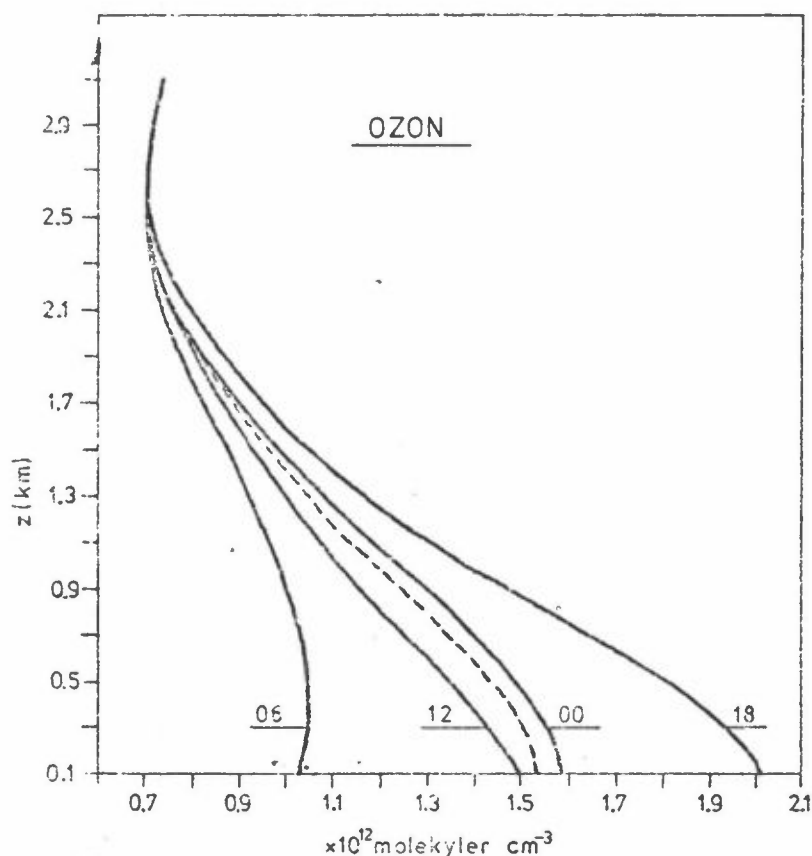
Figur D7: Ozonfeltet etter 120 timers integrasjon.



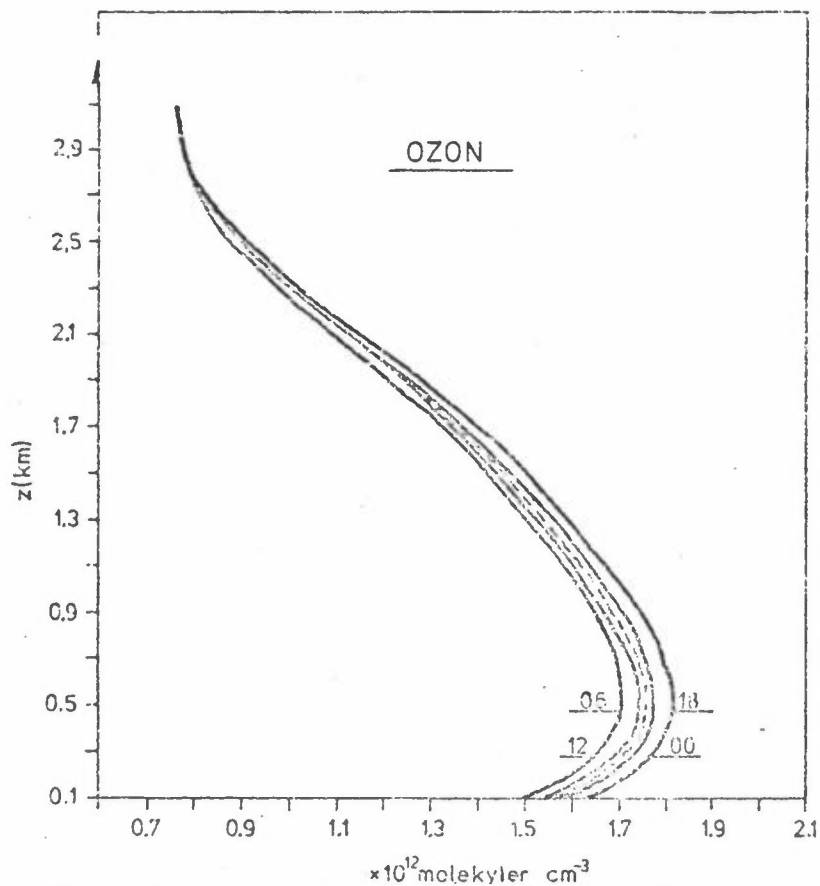
Figur D8: Ozonfeltet etter 144 timers integrasjon.



Figur D9: Ozonfeltet etter 168 timers integrasjon.



Figur D10: Ozonprofilen i søylen  $l = 13$ .  
Døgnlig variasjon 144-168 timer.  
----- døgnet.



Figur D11: Ozonprofilen i søylen  $l = 4$ .  
Døgnlig variasjon 144-168 timer.  
----- døgnet.



REFERANSER

- (1) Hanssen, J.E.  
Sivertsen, B. Bambleundersøkelsen, måling av luftforurensning i Grenland 1975/1976. Lillestrøm 1977. (NILU OR 2/77.)
- (2) Apling, A.J. et al. Ozone concentrations in South-East England during the summer of 1976. Nature 269, 569-573 (1977).
- (3) Garland, J.A. Dry deposition of gaseous pollutants. I: WMO Symposium on the long range transport of pollutants ---- in Sofia 1-5 October 1979, Geneve 1979 (WMO-No 538, p.95-102).
- (4) Hov, Ø. Generation of secondary pollutants in the atmospheric boundary layer in a high pressure situation. I: WMO Symposium on the long range transport of pollutants ---- in Sofia 1-5 October 1979, Geneve 1979 (WMO-No 538, 173-180).