

NILU
OPPDRAGSRAPPORT NR: 1/80
REFERANSE: 23378
DATO: FEBRUAR 1980

FOTOKJEMISKE OKSYDANTER I
GRENLAND, MODELLBEREGNINGER

AV

F.GRAM, K.E.GRØNSKEI, K.HORNTVETH*, Ø.HOV,*
I.S.A.ISAKSEN*OG J.SCHJOLDAGER

*INSTITUTT FOR GEOFYSIKK
UNIVERSITETET I OSLO,
POSTBOKS 1022, BLINDERN
OSLO 3

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING
POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM
NORGE

ISBN-82-7247-151-5

FORORD

Undersøkelsene er gjennomført som et samarbeidsprosjekt mellom Kontrollseksjonen for industriforurensning i nedre Telemark (SFT), Institutt for Geofysikk (Universitetet i Oslo) og Norsk institutt for luftforskning (NILU).

Institutt for Geofysikk har siden 1965 undersøkt virkningen av fotokjemiske reaksjoner på atmosfærens sammensetning, først i den høyere atmosfæren, siden også i luftsjiktet nær bakken. Når luftkvaliteten i nedre Telemark skal vurderes, er det nødvendig også å vurdere virkningen av fotokjemiske reaksjoner på grunn av utslipp av nitrogenoksyder og hydrokarboner. Gjennom samarbeidet med Institutt for Geofysikk har NILU fått anledning til å anvende nye forskningsresultater i arbeidet med å klarlegge virkninger av de lokale utslipp i nedre Telemark.

Samarbeidet innen prosjektet har foregått på følgende måte:

1. Kontrollseksjonen for industriforurensning i nedre Telemark, ved L. Stige, har samlet inn utslippsdata for området.
2. Institutt for Geofysikk har stilt til disposisjon sine beregningsmodeller for oksydantdannelse, og tilpasset disse til forholdene i nedre Telemark. De har videre deltatt i beregningsarbeidet og i rapportskrivningen.
3. NILU har tilrettelagt utslippsdata, utviklet en spredningsmodell for området og kombinert beregninger av kjemiske reaksjoner med beregninger av atmosfærisk spredning. Det er utført spesielle målinger for å kartlegge utslippet fra skogområdene. Videre er det foretatt flymålinger for å kartlegge utstrekningen av ozonforurensningene over nedre Telemark.

INNHOLDSFORTEGNELSE

	Side
FORORD	3
SAMMENDRAG	7
1 INNLEDNING	11
2 VALG AV MODELL FOR OKSYDANTDANNELSE I NEDRE TELEMAR	13
2.1 Beskrivelse av modellen	13
2.2 Utslippsoversikt	15
2.3 Spredning	17
3 BEREGNEDE OG MÅLTE KONSENTRASJONER	19
3.1 Registrerte konsentrasjoner.....	19
3.2 Resultatet av modellberegninger den 31.7.78.	22
3.3 Videre modellvurderinger	32
3.3.1 Midlere ozondannelse i luften som strømmer ut over randen i sør	33
3.3.2 Ozonkonsentrasjonen i luften som strømmer inn i området, - gitt ved målinger fra Trosby	34
3.3.3 Ozondannelsen når hydrokarbonkonsentrasjonen øker i samsvar med målingene ved Bjørnstadjordet	37
3.3.4 Ozondannelsen ved spesielle sprednings- forhold	39
4 BETYDNINGEN AV LANGTRANSPORT AV OZON	39
5 VIRKNING AV UTSLIPP AV HYDROKARBONER FRA SKOG	42
6 AVSLUTTENDE BEMERKNINGER	46
6.1 Virkningen av ozondannelsen av forurensnings- utslippene i nedre Telemark	46
6.2 Beskrivelse av årsaksforholdene bak de registrerte ozonkonsentrasjonene	47
7 REFERANSER	49

Følgende vedlegg er samlet i egen rapport

Vedlegg A: Utslipp av hydrokarboner, karbonmonoksyd og nitrogen-
 oksyder

Vedlegg B: Beregning av fotokjemiske reaksjoner.

Vedlegg C: Spredning av forurensninger.

Vedlegg D: Langtransport av oksydanter.

SAMMENDRAG

Undersøkelsen er utført som et samarbeid mellom kontrollseksjonen for industriforurensninger i nedre Telemark (SFT), Institutt for Geofysikk (Universitetet i Oslo) og Norsk institutt for luftforskning (NILU). Et regnemaskinprogram er laget for en modell som beskriver konsentrasjonsfordelingen i tre nivåer av samtlige komponenter av betydning for oksydantdannelse over nedre Telemark. Programmet som kan brukes for et vilkårlig område, fordrer kjennskap til utslipp av forurensninger, vind og temperaturfordeling med høyden, samt kjennskap til konsentrasjonene i luften som strømmer inn i området.

Det er utarbeidet en utslippsoversikt som er lagt til rette for videre bearbeiding ved hjelp av regnemaskin. Oversikten brukes som utgangsdata og omfatter:

Utslippsmengden pr. tidsenhet av seks hovedtyper reaktive hydrokarboner, av nitrogenoksyder og karbonmonoksyd som har betydning for dannelse av fotokjemiske oksydanter i området. Ved angivelse av utslippsforholdene skiller en mellom to kilde-typer.

1. Utslipp fra biltrafikk, boligområder, småindustri og naturlige kilder er regnet som arealkilder. Kildestyrken angis som middelveier pr arealenhet og tidsenhet innen hver km².
2. De største enkeltkildene med utslipp gjennom høye skorsteiner regnes som punktkilder og det er samlet inn detaljerte data for utslippsforholdene. Posisjonen av kildene refererer til kartverket for området, og samtlige utslippsdata er gitt slik at de kan benyttes i forskjellige typer spredningsmodeller.

Spredningen av forurensningsutslippene endrer seg i området og med tiden i samsvar med de meteorologiske målingene. En turbulensmodell basert på similaritetsteori er benyttet til beregning av vertikalblandingen. Målinger av vind og temperaturfordeling med høyden (0-25 m over bakken) utgjør datagrunnlaget for disse beregningene. Aktuelle målinger av turbulensparametre (σ_θ) benyttes til å beregne horisontalblandingen.

De kjemiske reaksjonene gir et stort antall reaksjonsprodukter. Levetiden for de enkelte komponentene, i samsvar med reaksjonsligningene, gjorde det nødvendig å beregne spredningen for 29 komponenter. Avsetning ved bakken beregnes i samsvar med empirisk bestemte avsetningshastigheter og atmosfærens blandingsforhold nær bakken.

Den kjemiske sammensetningen av luften som strømmer inn i beregningsområdet bestemmes ved modellberegninger for et større område, kombinert med konsentrasjonsmålinger.

Beregningsresultatene samt en videre vurdering av modellen indikerer at utslippene av forurensninger i nedre Telemark har følgende virkning:

1. De observerte ozonkonsentrasjonene den 31.7.79 skyldes konsentrasjoner i luften som strømmer inn i området. For å beskrive denne ozondannelsen er det nødvendig med en beregningsmodell på større skala.
2. Ozonkonsentrasjoner som forekommer på større skala og strømmer inn i beregningsområdet brytes ned på grunn av lokale utslipp av NO. Reaksjonene fører til en rask overgang fra NO til NO₂. Overgangen fører til høye NO₂-konsentrasjoner i området, særlig om natten.
3. Utslippene i beregningsområdet kan føre til en moderat økning av ozonkonsentrasjonen over områder hvor den forurensede luften fra nedre Telemark passerer (se pkt. 3.3.1). Disse forholdene kan forverres dersom luften tilføres mer hydrokarboner fra kilder utenfor beregningsområdet eller dersom sammensetningen av hydrokarbonutslippene endres i beregningsområdet.
4. Dersom oppholdstiden for luften i området øker på grunn av svak vind, skjer det en moderat økning i ozonkonsentrasjonene på le-siden av Rafnesanleggene. Ved svak vind og vanlige blandingsforhold indikerer beregningene at maksimumssonen forekommer ca 5 km fra utslippsområdet eller etter ca 3 timers transporttid, (se pkt. 3.3.4).

Ut fra de foreliggende utslippstall er det ikke sannsynlig at de naturlige hydrokarboner totalt sett gir noe vesentlig bidrag (mer enn noen få prosent) til ozonproduksjonen i nedre Telemark. Utslippene kan imidlertid påvirke konsentrasjonene nær skogområdene ved en reduksjon i skogen og en viss økning på lesiden.

En modell for lang-transport av oksydanter er beskrevet i rapporten. Resultatene brukes til å beskrive konsentrasjonene i luften som strømmer inn i området. Undersøkelser med denne modellen utført ved Institutt for Geofysikk, viser at det kan dannes ozonmengder rundt 100 ppb i luftmasser som har passert England og transporteres mot Sør-Norge i godværssituasjoner.

Idet flymålingene sommeren 1978 var beheftet med store usikkerheter har en ikke hatt målinger tilgjengelig som egner seg til å kontrollere beregningene.

Sammenligning av modellberegninger med målinger viser særlig store avvik for ikke-metan hydrokarboner. Det observeres vesentlig høyere verdier enn det beregnes. Her er imidlertid sammensetningen av hydrokarbonene avgjørende, idet de langsomt reaktive trolig vil utgjøre en vesentlig del av den observerte totalmengde, mens de er utelatt i modellberegningene. Sikre holdepunkter for sammensetningen av de observerte ikke-metan hydrokarbonkonsentrasjoner mangler imidlertid. Det er ønskelig å få gjort målinger som gir et bedre bilde av sammensetningen av hydrokarboner, og dermed et bedre bilde av hvor kraftige kildene er.

Med bakgrunn i de store forskjeller mellom observerte og beregnede konsentrasjoner av ikke-metan hydrokarboner, ser vi dette som ønskelig for å få sikrere holdepunkter for potensialet for oksydantdannelse i nedre Telemark.

FOTOKJEMISKE OKSYDANTER I
GRENLAND. MODELLBEREGNINGER

1 INNLEDNING

Etter oppdrag fra Statens forurensningstilsyn (SFT) har NILU i samarbeid med Institutt for Geofysikk, Universitetet i Oslo, utviklet en beregningsmodell for ozon og andre oksydanter i nedre Telemark. For å bruke beregningsmodellen må en kjenne:

- utslipp av forurensninger i nedre Telemark fra industri, boligoppvarming, trafikk og fra naturlige kilder
- spredningsforhold
- transport av oksydanter og andre forurensninger med vinden inn i området.

Konsentrasjonen av de kjemiske stoffer som inngår i modellen beregnes som funksjon av tid og sted. I arbeidet har en særlig tatt sikte på å vurdere virkningene på ozondannelsen av:

- utslippene av hydrokarboner fra Rafnes
- utslippene av hydrokarboner fra skog
- transporten av oksydanter inn i området.

Ved senere bruk av modellen er det ønskelig å angi hvilke deler av området som vil være mest utsatt for belastning av forurensninger. For å angi områder som kan være sterkt belastete var det nødvendig å beskrive spredningen og dermed blandingen av forurensninger i området. Reaksjonstidene er avhengig av konsentrasjonene og vil endre seg betydelig i området. Reaksjonene kan skje raskt i områder hvor konsentrasjonene er høye. Ved tidligere beregninger (1) fant en at bare ved et stort totalutslipp av reaktive hydrokarboner fra Rafnesanleggene kunne en vente å få dannet betydelige ozonkonsentrasjoner. Spesielle meteorologiske situasjoner var

nødvendige for å få ozondannelse innenfor beregningsområdet. Målingene viste imidlertid høye ozonkonsentrasjoner i området og indikerte at en del av de registrerte konsentrasjonene skyldtes lokale utslipp. Disse observasjonene vakte debatt, og en betydelig kritikk ble reist mot modellberegningene. Det ble fremmet mange forslag om forbedringer. Disse er innarbeidet i de nye modellberegningene, som omfatter:

1. En ny og forbedret utslippsoversikt.
2. Bruk av adveksjonsmetoder som sterkt reduserer kunstig diffusjon.
3. En ny og mer detaljert kjemimodell hvor flere spesifiserte hydrokarboner inngår i reaksjons-skjemaet.
4. Spredning nærmest pipene beskrives ved å følge puff med forurensninger som slippes ut av de store punktkildene og følger med vinden.
5. Høye og lave kilder er skilt ved å utføre beregninger i tre høydenivåer, hvor de store pipeutslippene skjer i nivå 3 og de lave utslippene fra arealkilder som biltrafikk etc. skjer i nivå 1.

I hovedrapporten refereres vesentlig tidligere undersøkelser av forurensningene i nedre Telemark.

En mer teknisk beskrivelse av modellen som er benyttet er gitt i vedleggene A-D, hvor modellen er beskrevet. For å vurdere virkningen av naturlige hydrokarbonutslipp fra skog, har en vesentlig benyttet resultater som er referert i litteraturen (se ref. 7-11).

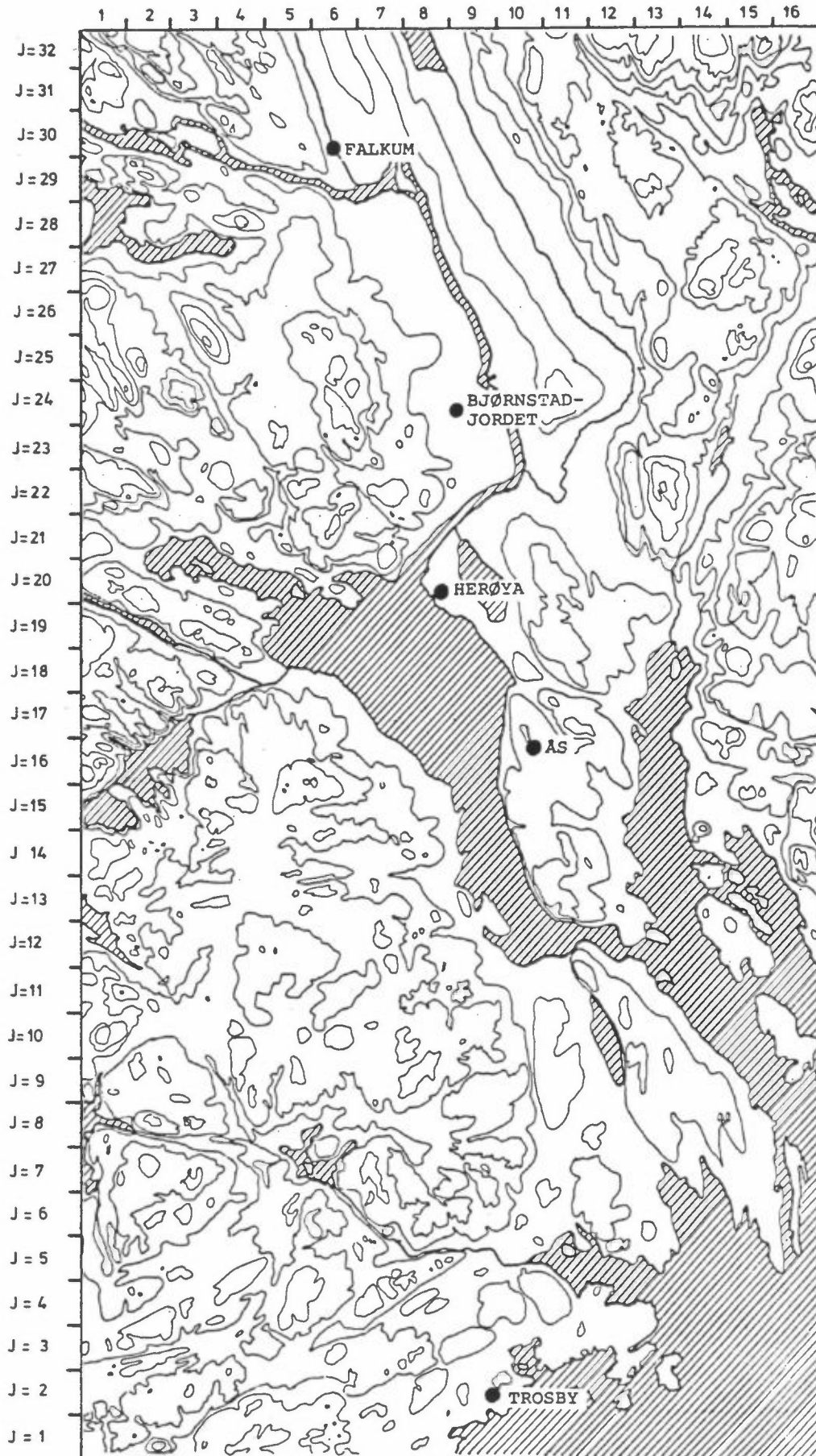
2 VALG AV MODELL FOR OKSYDANTDANNELSE I NEDRE TELEMAR

2.1 Beskrivelse av modellen

For å skille mellom bidraget fra de enkelte industriområdene, samt mellom høye og lave kilder i området, har en utviklet en lokal skala-modell med 1 km² ruter 16 km utstrekning øst-vest og 32 km nord-syd og med 3 nivåer vertikalt. Beregningsmodellen er programmert slik at beregningsområdet enkelt kan utvides, f.eks. til en regional skala. I de første beregningene tok en sikte på å analysere ozondannelsen i området den 31.7.78. En målte høye ozonkonsentrasjoner i området, og på grunn av uhell ved Rafnesanleggene var etylenutslippet stort.

I denne situasjonen var vindhastigheten noen meter pr. sekund og luften er derfor i området i 1-3 timer. Observasjoner fra andre steder har vist at dannelse av ozon på grunn av utslippene over store byområder erfaringsvis tar 3-5 timer.

Ved liten vindhastighet øker oppholdstiden for luften i området. Beregninger er utført for vindforhold hvor oppholdstiden var ca 7 timer. Ved hjelp av modellen kan en også følge bevegelsen av luftpakker og beregne de kjemiske reaksjonene, samt veksten av luftpakkene på grunn av en turbulent innblanding av bakgrunnsluft. I begrensede områder over nedre Telemark kan det forekomme høye konsentrasjoner, og i disse områdene kan de kjemiske reaksjonene skje raskere. For å utføre beregninger i området må en kjenne verdien av konsentrasjonene på randen. Informasjon om prosesser som skjer utenfor beregningsområdet tas hensyn til ved å angi konsentrasjonene i luften som strømmer inn i området. Dette gjøres dels ved å benytte modellberegninger på større skala, dels ved å benytte målinger nær utkanten av beregningsområdet (se figur 2.1). Ved vind fra sør brukes ozonmålingene fra Trosby til å beskrive bakgrunnskonsentrasjonene. Beregningsområdet er vist i figur 2.1. I figuren er målestedene som omtales i rapporten avmerket.



Figur 2.1: Beregningsområdet med plassering av stasjoner for måling av meteorologiske parametre og av forurensningskonsentrasjoner (●).
Ekvidistanse: 50 m.

I hver km² beregnes tidsendringer i konsentrasjonene på grunn av:

1. Utslipp (beskrevet i vedlegg A).
2. Fotokjemiske reaksjoner (beskrevet i vedlegg B).
3. Spredning (beskrevet i vedlegg C).
4. Transport av forurensninger inn i området
(langtransportmodellen er beskrevet i vedlegg D).

De deriverte med hensyn på tiden i hver km²-rute på grunn av utslipp og spredning beregnes for seg. Deretter beregnes konsentrasjonsendringer på grunnlag av fotokjemiske reaksjoner, samt de deriverte. Metoden er utviklet ved Institutt for Geofysikk, og er beskrevet i vedlegg B. Programmet TFKJEMI, samt en beskrivelse av datakortene er tilgjengelig i teknisk notat (2).

2.2 Utslippsoversikt

I vedlegg A er det nærmere beskrevet hvordan utslippene er beregnet for et rutenett med 1 km x 1 km ruter som dekker Grenlands-området.

Hydrokarboner er inndelt i 7 typer:

Ikke-reaktiv	
Formaldehyd	(HCHO)
Acetaldehyd	(CH ₃ CHO)
n-butan	(n-C ₄ H ₁₀)
Etylen	(C ₂ H ₄)
Xylen	(C ₈ H ₁₀)
Propylen	(C ₃ H ₆)

Disse typene har ulik fotokjemisk reaktivitet. Aldehydene er viktige fordi de kan dissosieres av solstråling. Av de rene hydrokarboner er n-butan og også etylen mindre reaktiv enn xylen og propylen. Hydrokarboner slippes ut fra antropogene og naturlige kilder. Av antropogene kilder har en i tillegg til de industrielle punktkilder regnet følgende kategorier:

Bensin, mobile kilder
Diesel, mobile kilder
Forbrenning, olje
Maling, lakk
Lagring
Rensing.

En har valgt ikke å ta hensyn til årstidsvariasjoner, mens uke- og døgnvariasjoner er estimert. Utslippene er fordelt over Grenlandsområdet på grunnlag av data for trafikk og folketall.

Hydrokarboner fra naturlige kilder (terpener) er estimert ut fra skogdekningsgrad og antatt utslipp pr. arealenhet. Dette estimatet er gjort på grunnlag av et svært begrenset datamateriale.

Utslipp av karbonmonoksyd og nitrogenoksyder er beregnet på grunnlag av data for industrielle punktkilder, trafikk og folketall. Nitrogenoksydene er oppdelt i nitrogenmonoksyd (NO) og nitrogen-dioksyd (NO₂). Utslippene fra trafikk og forbrenning er på vektbasis regnet som 95% NO og 5% NO₂. For Norcem, Dalen, har en regnet 75% NO og 25% NO₂, mens nitrogenutslippet fra Porsgrunn Fabrikker er estimert til å bestå av 50% NO og 50% NO₂.

Referanser og nærmere detaljer for beregningene er gitt i vedlegg A. Totalutslippet pr tidsenhet i beregningsområdet av de enkelte hydrokarboner og av nitrogenoksyder er vist i tabell 2.1. En sammenligning av utslippene i nedre Telemark med utslippene i andre områder viser at utslippene av nitrogenoksyder er større mens de samlede utslippene av hydrokarboner er mindre i nedre Telemark enn i Oslo-området (se ref. 7 i Vedlegg A). Etylenutslippet fra Rafnes utgjør en stor andel av hydrokarbonutslippet, og etylen er mindre reaktiv enn mange andre hydrokarboner. Sammenlignet med andre byområder i Europa er den midlere utslippsintensiteten over beregningsområdet betydelig mindre enn over f.eks. Køln (3).

Tabell 2.1: Midlere totalutslipp pr døgn (d) i beregningsområdet.

	CH ₂ O kg/d	CH ₃ CHO kg/d	C ₂ H ₄ kg/d	C ₃ H ₆ kg/d	C ₄ H ₁₀ kg/d	C ₈ H ₁₀ kg/d	NO kg/d	NO ₂ kg/d	CO kg/d
Arealkilder* ¹	110	115	2265	2045	2260	3110	1520	80	30900
Punktkilder	-	-	7234* ²	17	34	17	6730	2440	48000
Sum	110	115	9499	2062	2294	3127	8250	2520	78900

*¹ Utslippene fra arealkildene skyldes vesentlig biltrafikken, samt bruk av maling og lakk i området. Terpenutslippene fra skog er henført til arealutslipp av etylen, propylen, n-butan og xylen.

*² Fra Rafnesanleggene er det regnet med 300 kg etylen/time. Dette må betegnes som et uhellsutslipp.

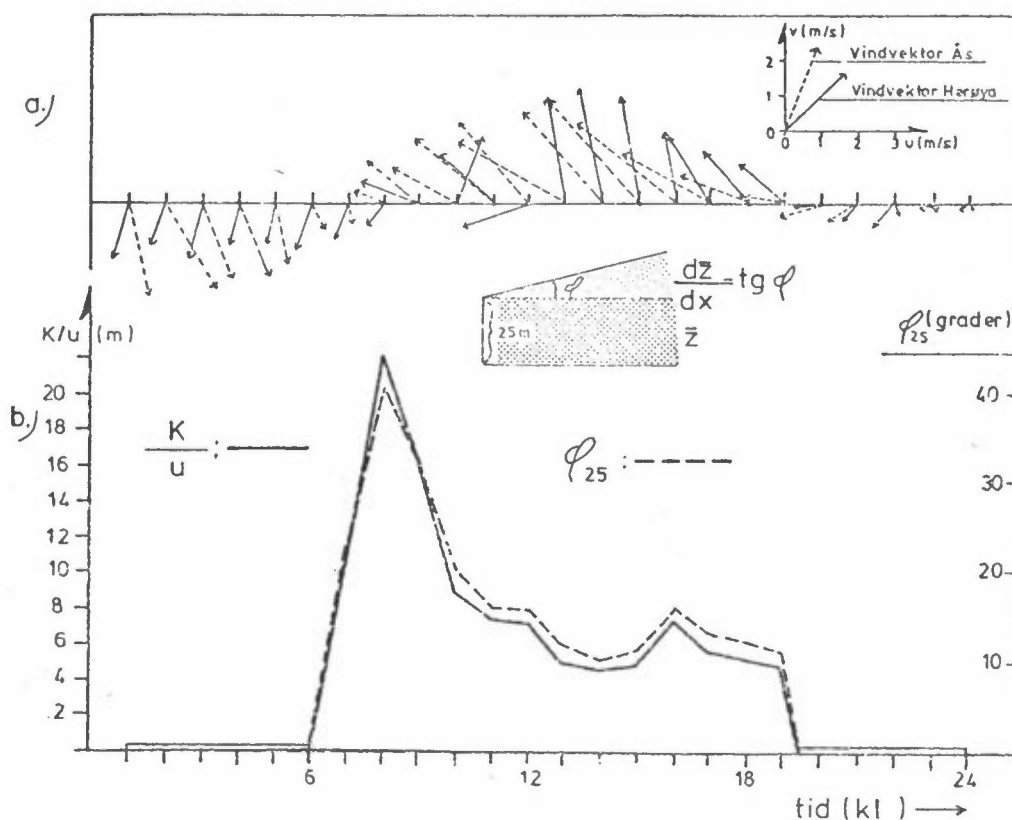
2.3 Spredning

Til å beskrive spredningsforholdene i området ble det 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 den vertikale spredningsparameteren er vist som funksjon av tiden i beregningsperioden i figur 2.2.

Opp til ca 200 m øker vanligvis atmosfærens vertikale blandings-
evne (turbulent utvekslingskoeffisient) med høyden. Økningen er
avhengig av vertikalutvekslingen av bevegelsesmengde og varme.
Variasjonen i vind og temperatur med høyden er beskrevet i sam-
svar med Monin Obukhov's similaritetsteori. Denne teorien er be-
nyttet til å beregne blandingssevnen som funksjon av høyden på
grunnlag av målinger av vind og temperatur opptil 25 m nivå.

Forholdet mellom den turbulente utvekslingskoeffisienten (K) og
vindhastigheten (u) er benyttet som vertikal spredningsparameter.
Økningen, $\frac{d\bar{z}}{dx}$, av den midlere høyden \bar{z} av en forurensningssky er nær
omvendt proporsjonal med \bar{z} , og proporsjonal med sprednings-
parameteren $\left(\frac{K}{U}\right)$ (se vedlegg C). I figur 2.2 har \bar{z} en vist sprednings-
parameterne $\frac{K}{U}$ og spredningsvinkelen $\phi = \arctg \frac{d\bar{z}}{dx}$ når sjiktet er
25 m tykt (ϕ_{25}). Av figuren ser en at den vertikale utvekslingen
mellom lagene i beregningsmodellen er stor mellom kl 06 og kl 20
den 31.7.78. Typisk verdi for spredningsvinkelen (ϕ_{25}) om dagen
er 10-20 grader. I tidsrommet kl 07-10 er imidlertid sprednings-
vinkelen større på grunn av svak vind og sterk solstråling. Under
disse forholdene vil en sannsynligvis også observere røyknedslag
på lesiden av fabrikkpipene i området. Det gir kortvarige høye
konsentrasjoner i begrensede områder ved bakken. Når vindhastig-
heten øker utover dagen, blir spredningsvinkelen mindre. Om
natten er spredningsvinkelen og den tilsvarende utvekslingen
mellom lagene liten.



Figur 2.2: Spredningsforholdene som funksjon av tiden den 31.7.1978.
 a. Registrerte vindvektorer ved Ås og ved Herøya.

b. $\frac{d\bar{z}}{dx} = \text{tg } \varphi \approx \left(\frac{K}{u}\right) \frac{1}{\bar{z}}$: Beskrivelse av den vertikale spredningen.

3 BEREGNEDE OG MÅLTE KONSENTRASJONER

3.1 Registrerte konsentrasjoner

Resultatet av målingene av ozon i bakkenivå og fra fly i nedre Telemark sommeren 1978 er tidligere beskrevet (4). Nedenfor vil en kort referere måleresultatene i perioden 29-31.7.1978 da det var høye konsentrasjoner og ozon på alle målestedene. Den 31.7. ble det foretatt ozonmålinger fra fly.

Perioden var karakterisert av et høytrykk fra Østersjøen til Norskehavet som flyttet seg lite. Trajektoriene i 850 mb-nivå indikerte langsom transport i høyden, først fra sørvest og senere fra sørøstlig kant.

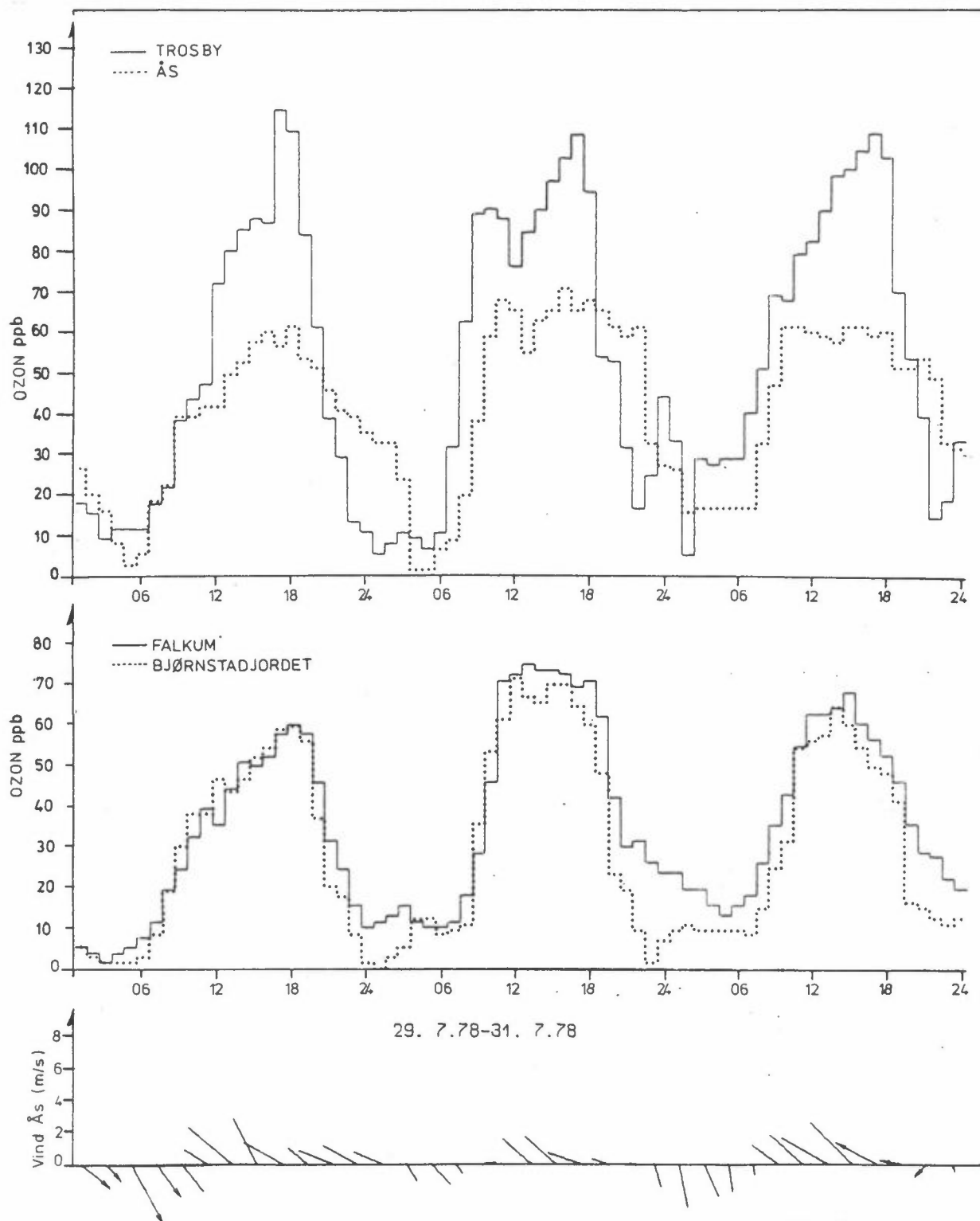
Bakkevinden på Ås viste land/sjøbris med nordvestlig vind om natten og sørøstlig vind om dagen. Maksimumstemperaturen på Ås var 24-25°C.

I nedre Telemark var det markert ozonvariasjoner over døgnet. Høyeste verdi for hele sommeren, 115 ppb, ble målt på Trosby den 29.7 kl 17. Også Bjørnstadjordet og Falkum hadde sine høyeste verdier i denne perioden. Det var visse tekniske problemer med målingene på Trosby i perioden 28.7 - 1.8. Usikkerheten i målingene i denne perioden kan anslås til 10-15%, mot normalt 5-10%.

I figur 3.1 er de timevise ozonkonsentrasjonene gitt for de fire målestedene i nedre Telemark, sammen med vindvektorer (vindstyrke og vindretning) for Ås for hver 2.time.

Konsentrasjonsforløpet var nær det samme alle dagene. Maksimal verdiene på Trosby var atskillig høyere enn på de andre målestedene, både i denne perioden og i andre perioder med høye ozonverdier (4,5). På Trosby var konsentrasjonene litt høyere den 29.7 enn de etterfølgende dagene, mens på Ås, Bjørnstadjordet og Falkum var konsentrasjonen høyest den 30.7.

Den 31.7 ble det målt ozon fra fly over Oslo, Oslofjorden og nedre Telemark. Ved Trosby ble ozonkonsentrasjonen 150 m o.h. kl 1230 målt til 65 ppb, mens konsentrasjonen i bakkenivå samtidig var ca 88 ppb. Mellom kl 12 og 13 ble ozonkonsentrasjonen sør og nord for Skien/Porsgrunn målt, og det var små romlige variasjoner. Like nord for Herøya i den forurensede luften fra industrianleggene ble det registrert en liten økning, fra ca 65 ppb til ca 75 ppb. Vindretningen var da sørøst på Ås.



Figur 3.1: Ozonepisode 29-31.7.78, nedre Telemark.
Timevise verdier for ozon (Trosby, Ås, Bjørnstadjordet og Falkum), og vind (Ås). Lengden av pilene tilsvarer vindstyrken; vindretningen refererer til et akse-system med nord langs ordinaten, øst langs absissen.

Ca kl 15 den 31.7 ble det målt ca 80 ppb fra fly 150 m o.h. ved Trosby, mens bakkestasjonen viste ca 100 ppb. Liknende variasjoner med høyden ble også registrert sommeren 1977 (6). En har ikke noen sikker forklaring på forholdet. Det har vært visse tekniske problemer med flymålingene, og generelt er usikkerheten ved målinger av ozon fra fly større enn målinger på bakken.

3.2 Resultatet av modellberegninger den 31.7.1978

For å belyse virkningen av de lokale kildene på forurensnings-situasjonen den 31.7.1978 viser en i figurene 3.2-3.13 konsentrasjonsfordelingen av O_3 , NO , NO_2 og summen av konsentrasjonene av etylen, propylen, n-butan og xylen (ΣHC) i nivåene 1 og 3. I Figurene 3.2 - 3.5 viser en forholdene kl 05. I figurene 3.6 - 3.9 ser en forholdene kl 12 og i figurene 3.10 - 3.13 ser en forholdene kl 19.

Nivå 2 representerer et utvekslingsområde uten forurensningsutslipp. Konsentrasjonene vil derfor ligge mellom verdiene i nivå 1 og i nivå 3.

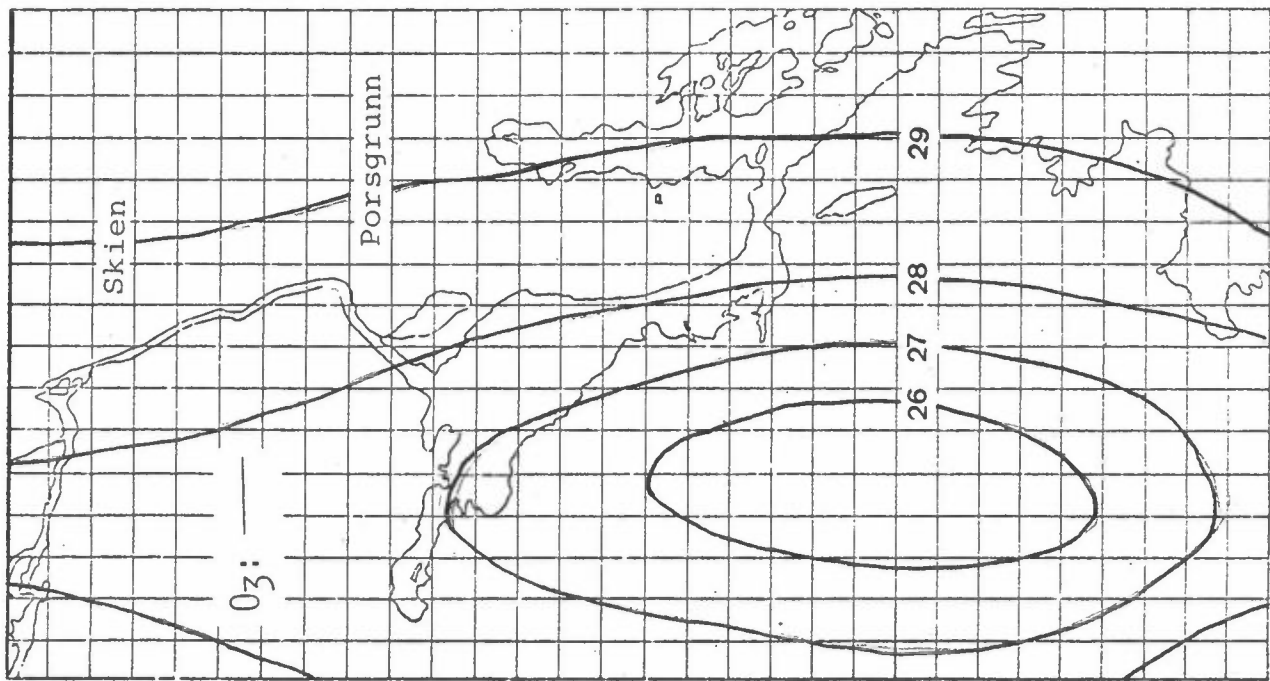
Beregnete konsentrasjoner kl 05 den 31.7.1978

Nivå 1:

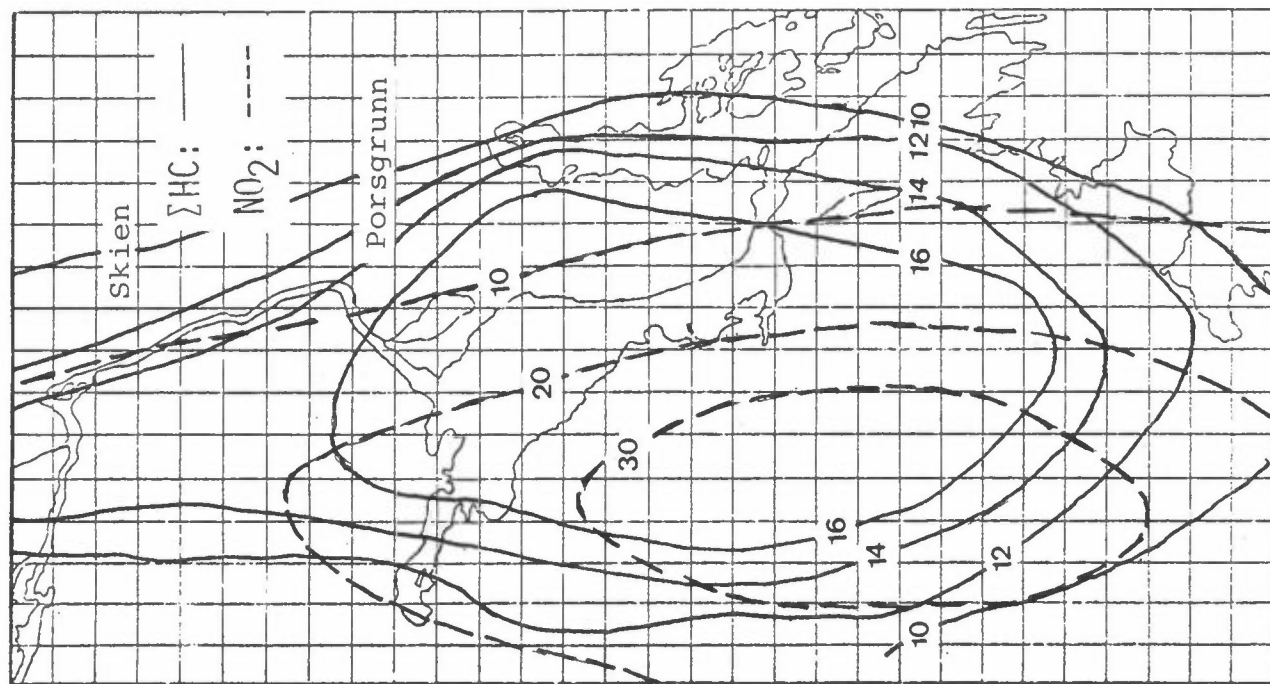
Av figur 3.2 og 3.3 ser en at det er lave konsentrasjoner og små gradienter over området. Dette skyldes at utslippene i nivå 1 er små om natten og vertikalblandingen er liten. Konsentrasjonene kl 05 representerer typiske forhold om natten i området.

Ozonkonsentrasjonene er i løpet av natten falt fra ca 30 ppb til 28 ppb. Dersom beregnede konsentrasjoner i 25 m nivå skal sammenlignes med målinger foretatt 2 m over bakken bør de beregnede verdiene reduseres i samsvar med virkningen av avsetning ved bakken. Ved de spredningsforholdene som ble observert, vil det være lavere konsentrasjoner ved bakken enn i beregningsnivået på grunn av avsetning på bakken. Om natten må de beregnede ozonverdiene multipliseres med 0.3 før de kan sammenlignes med målinger utført 2 m over bakken.

Konsentrasjonene av NO , NO_2 og ΣHC er små på grunn av lave utslipp.



Figur 3.2: Fordelingen av O₃ konsentrasjonen i nivå 1 kl 05. NO-konsentrasjonen var mindre enn 0.1 ppb.



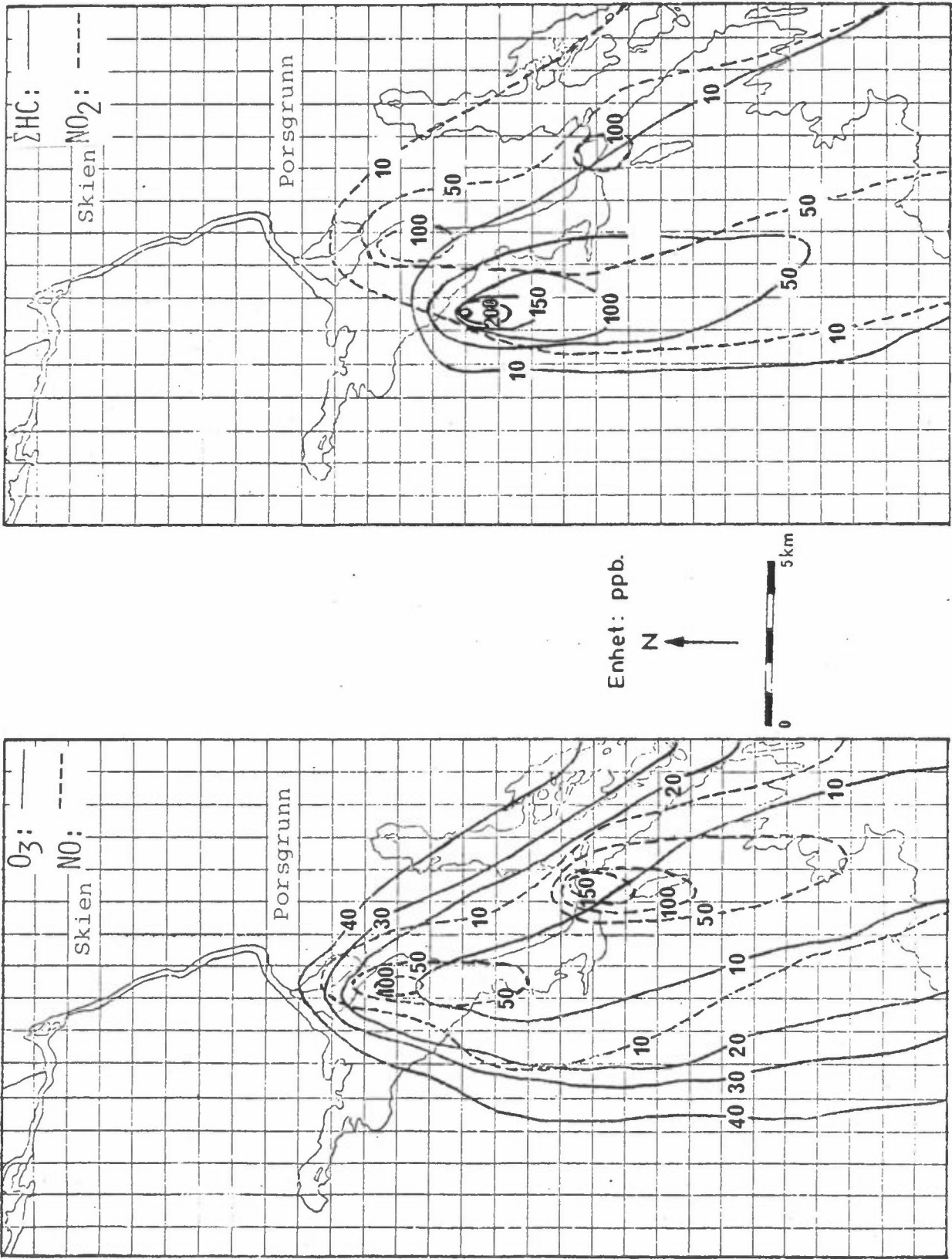
Figur 3.3: Fordelingen av ΣHC og NO₂-konsentrasjonen i nivå 1 kl 05.

Nivå 3:

Figur 3.4 viser at utslippene fra Herøya, Norcem og i mindre grad fra Rafnes reduserer O_3 -konsentrasjonene. NO konsentrasjonene når maksimalt opp i 200 ppb.

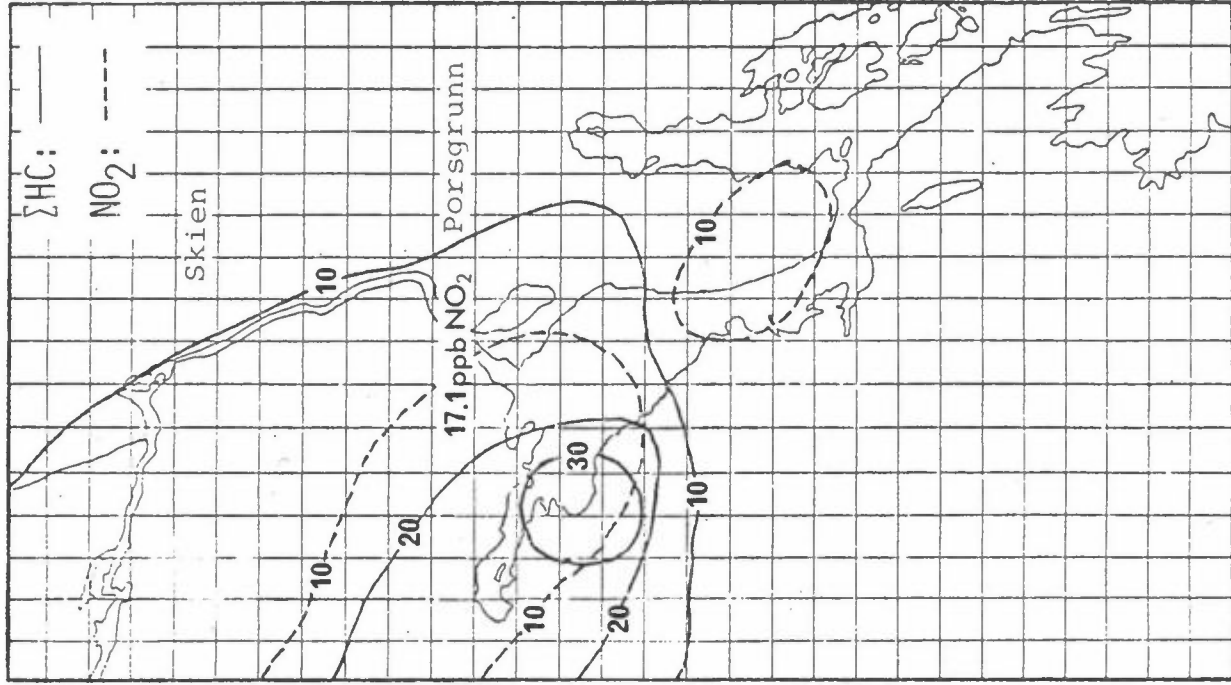
Figur 3.5 viser at reduksjonen av O_3 -konsentrasjonen ved reaksjon med NO gir høye NO_2 -konsentrasjoner (50-100 ppb).

Utslippene av hydrokarboner fra Rafnes gir konsentrasjoner over 200 ppb. I området sør for Rafnes er hydrokarboner og nitrogenoksyder blandet i et forhold som ligger til rette for ozondannelse ved innvirkning av sollys.



Figur 3.4: Fordelingen av O₃ og NO₂-konsentrasjonene i nivå 3 kl 05.

Figur 3.5: Fordelingen av ΣHC og NO₂-konsentrasjonene i nivå 3 kl 05.



Figur 3.6: Fordelingen av O_3 og NO -konsentrasjonene i nivå 1 kl 12.



Figur 3.7: Fordelingen av ΣHC og NO_2 -konsentrasjonene i nivå 1 kl 12.

Beregnete konsentrasjoner kl 12 den 31.7.78

Nivå 1:

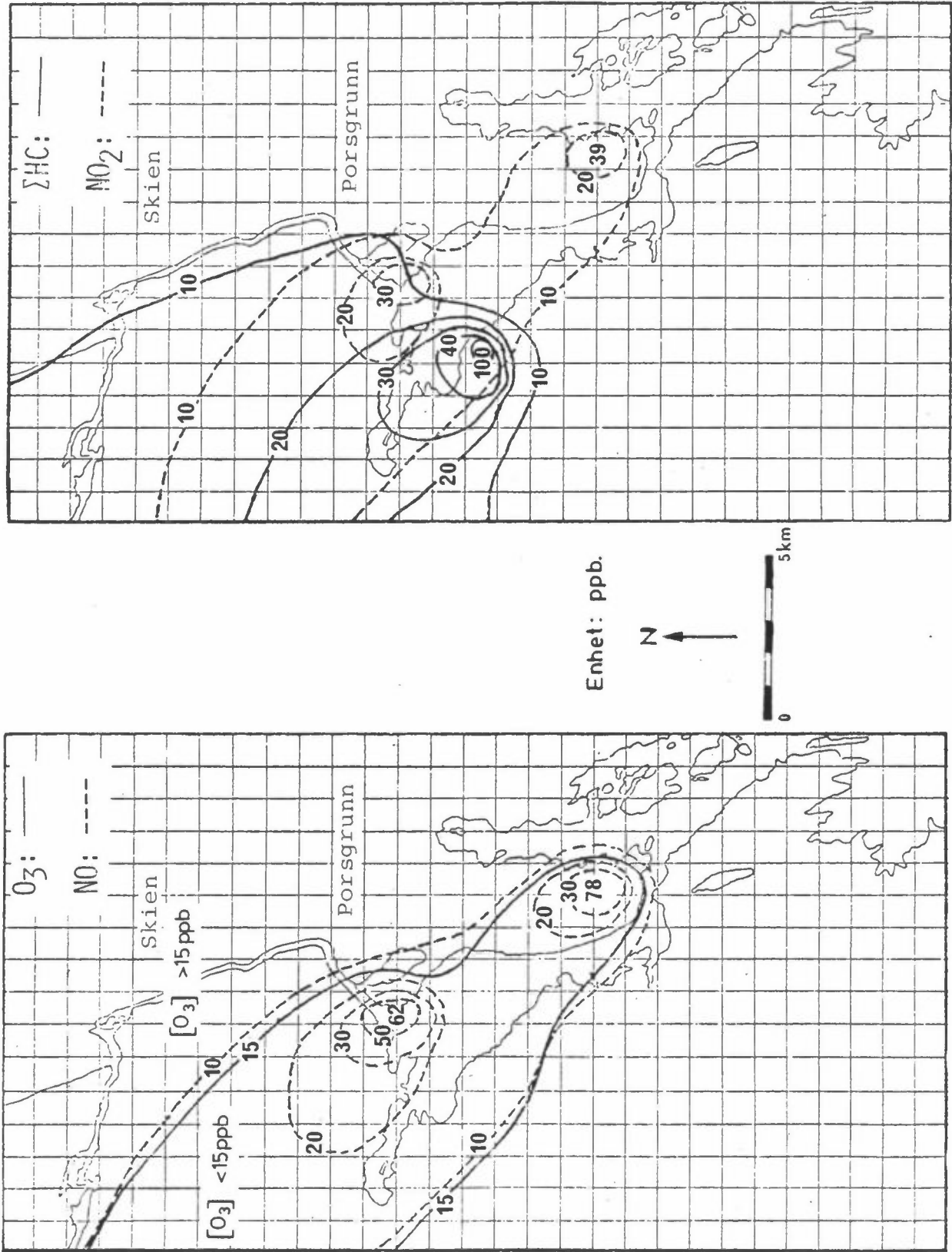
Figurene 3.6 og 3.7 viser at:

- ozonkonsentrasjonen er falt fra 30 til under 20 ppb i hele området. Gradientene er små både horisontalt og vertikalt, dels fordi dissosiasjon av NO_2 fører til nydannelse av ozon, dels fordi den turbulente blandingen er god om dagen.
- i et område nordvest for Rafnes ligger forholdene til rette for ozondannelse. Hydrokarbonkonsentrasjonene faller imidlertid raskt til under 30 ppb, slik at potensialet for ozondannelse er lite og den karakteristiske tid for dannelse er lang.

Nivå 3:

Av figurene 3.8 og 3.9 ser en at:

- ozonkonsentrasjonene avviker lite fra verdiene i nivå 1. I fordelingen av NO-konsentrasjonen ser en lokale maksima ved Herøya-anleggene (62 ppb) og ved Norcem (78 ppb). I middel over km-ruter reduseres konsentrasjonene effektivt selv nær de store kildene på grunn av effektiv spredning og dermed også god innblanding av ozon.
- fordelingen av NO_2 -konsentrasjonene (se figur 3.8) viser lokale maksima i samme område som for NO-konsentrasjonene, 50 ppb ved Herøya-anleggene, 30 ppb ved Norcem. Ved Rafnes-anleggene har en beregnet et lokalt maksimum for hydrokarboner på 100 ppb og forholdene ligger til rette for ozondannelse i en sone nord nordvest for området. Under de observerte spredningsforholdene vil imidlertid luften være i dette området ca 1 time, og dette er for kort tid til at hydrokarbonene skal bli brutt ned i særlig grad.



Figur 3.8: Fordelingen av O_3 og NO -konsentrasjonene i nivå 3 kl 12.

Figur 3.9: Fordelingen av ΣHC og NO_2 -konsentrasjonene i nivå 3 kl 12.

Beregnete konsentrasjoner kl 19 den 31.7.1978

Sjøbrisen har stagnert og den vertikale blandingen er sterkt redusert. Dette fører til høyere konsentrasjoner og luftens oppholdstid innen beregningsområdet blir lenger. På den andre siden er solintensiteten mindre og de fotokjemiske reaksjonene skjer langsommere.

Nivå 1:

Av figurene 3.10 og 3.11 ser en at:

- gradientene i ozonkonsentrasjonen ved områdene med NO utslipp er som om natten. Maksimale NO-konsentrasjoner ved utslippsområdene er henholdsvis 20 og 30 ppb. Ozonkonsentrasjonen i bakgrunnen er redusert til 16 ppb. Dette skyldes sannsynligvis NO-utslippene natten før og avsetning av O_3 ved bakken.

Nivå 3:

Av figurene 3.12 og 3.13 ser en at:

- O_3 -konsentrasjonen er redusert over et større område på grunn av større utslipp av NO. Maksimale NO-konsentrasjoner forekommer ved Herøya (100 ppb).
- fordelingen av NO_2 -konsentrasjonen har et maksimum ved Herøya på 100 ppb, og for ΣHC finner en maksimum ved Rafnes på 240 ppb. Ved Rafnes ligger forholdene til rette for effektiv ozondannelse. I dette tilfellet er den begrensende faktor oppholdstiden for luften i denne sonen samt solintensiteten som er liten.

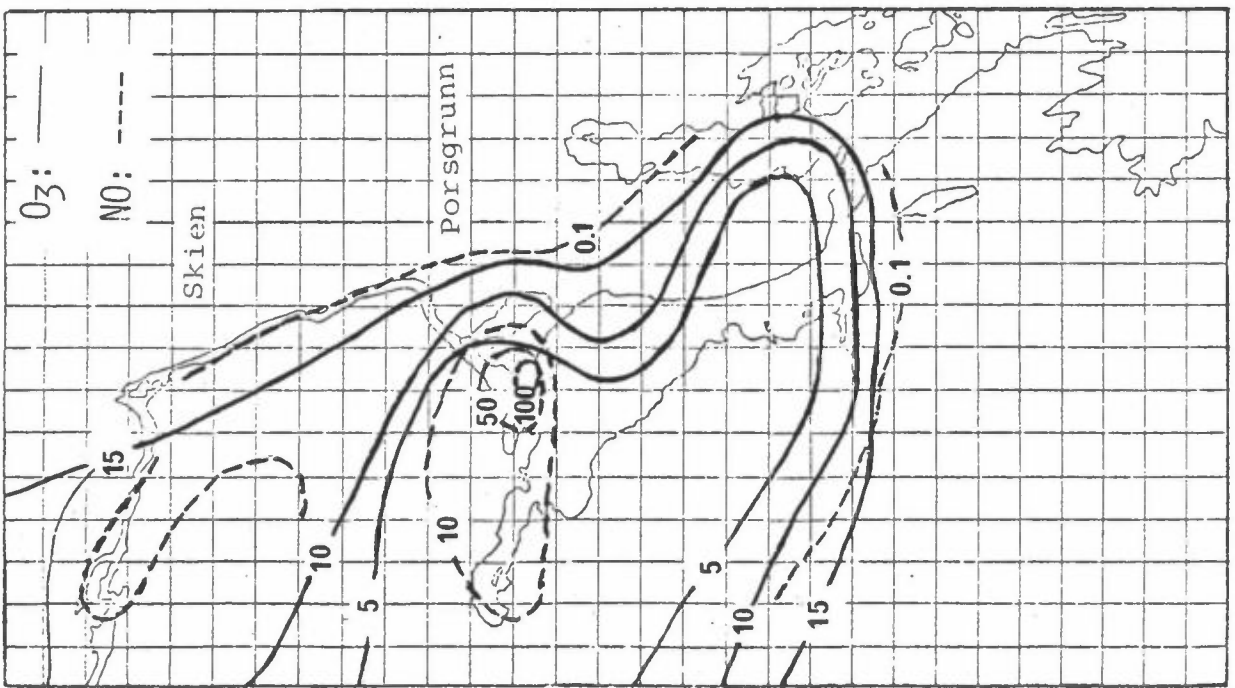
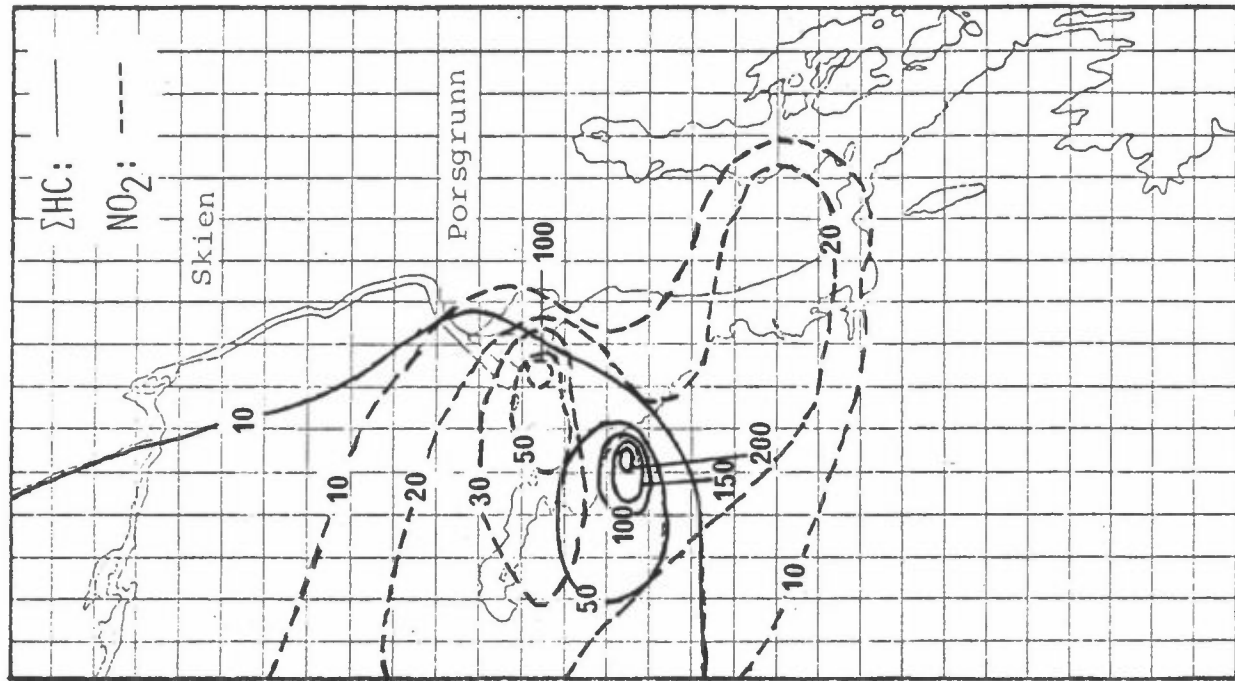


Figur 3.11: Fordelingen av ΣHC og NO_2 -konsentrasjonen i nivå 1 kl 19.



Figur 3.10: Fordelingen av O_3 og NO -konsentrasjonen i nivå 1 kl 19.

Enhet: ppb.



Enhet: ppb.



Figur 3.13: Fordelingen av ΣHC og NO_2 -konsentrasjonen i nivå 3 kl 19.

Figur 3.12: Fordelingen av O_3 og NO -konsentrasjonen i nivå 3 kl 19.

Oppsummering av beregningsresultatene

- Om natten og morgenen er luftens blandingssevne og solintensiteten liten. De store NO-utslippene i nivå 3 fører til sterke gradienter i ozonkonsentrasjonen.
- Om dagen med sterk solintensitet og god vertikalblanding er ozongradientene små i alle nivåer på grunn av god utveksling og på grunn av nydannelse av ozon ved fotodissosiasjon av NO₂.
- Reaksjonen mellom NO og O₃ gir økte NO₂ forurensninger slik at i områder hvor O₃-konsentrasjonene reduseres på grunn av NO-utslippene vil NO₂-konsentrasjonene bli høye. I beregningene finner dette sted i nivå 3 om natten.
- De store hydrokarbonutslippene fra Rafnes forårsaker en sone på noen kvadratkilometer hvor konsentrasjonsforholdene ligger til rette for effektiv oksydantdannelse. Det er imidlertid nødvendig at luften har tilstrekkelig lang oppholdstid i denne sonen, minst 3 timer. Sterk solintensitet fører til gode spredningsforhold slik at oppholdstiden blir kort.
- Ozonkonsentrasjonen i luften som strømmes inn i området reduseres i beregningene på grunn av avsetning ved bakken og på grunn av reaksjon mellom O₃ og NO. Observasjonene viser at ozonkonsentrasjonene i nedre Telemark økte betydelig den 31.7, og at dette sannsynligvis skyldes prosesser på større skala som ikke er tatt med i våre beregninger.

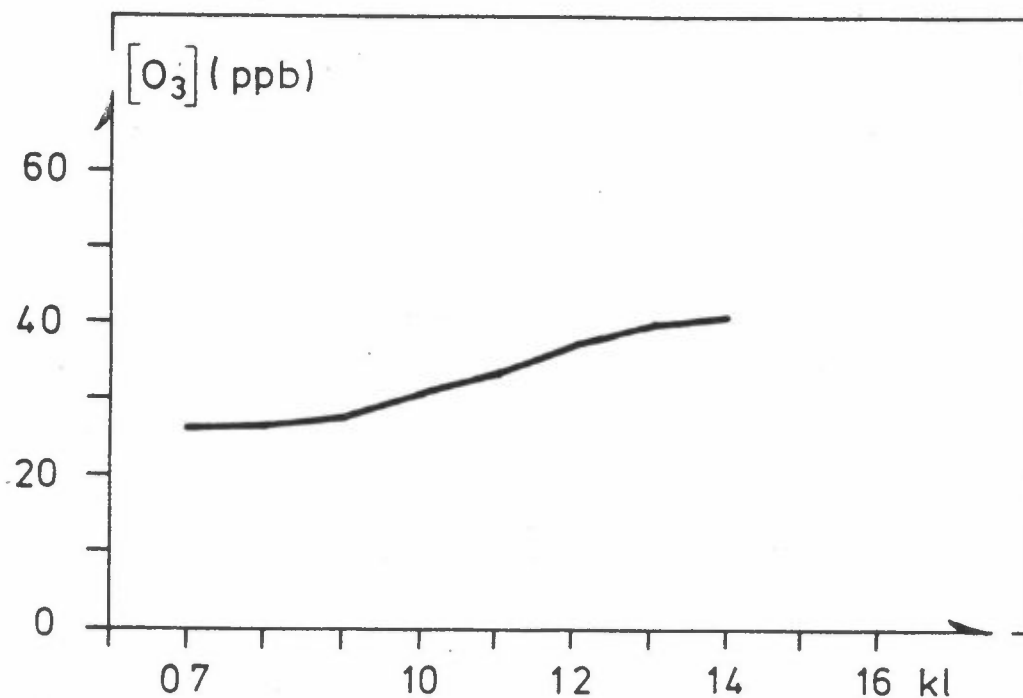
3.3 Videre modellvurderinger

Beregningene av ozonkonsentrasjonene den 31.7.78 som ble omtalt i forrige avsnitt viste en generell reduksjon i ozonkonsentrasjonene som følge av utslipp av NO og avsetning av O₃ ved bakken. Målinger av O₃ i området indikerer at ozondannelsen foregår over et større område idet de høyeste ozonkonsentrasjonene ble registrert ved Trosby som ligger ved den sørlige kanten av området. Ved spesielle meteorologiske forhold kan imidlertid påvirkningen være betydelig. For nærmere å klarlegge virkningene av de lokale utslippene har en med utgangspunkt i de beregnede konsentrasjonene kl 07 og utslippsestimatene fra området den 31.7.78 foretatt følgende tilleggsberegninger:

- a) Middelerverdiene av konsentrasjonene langs området's grense i sør kl 07 er beregnet, og den kjemiske utviklingen i denne luftblandingen er beregnet ved hjelp av kjemimodellen. Resultatet er brukt til å beskrive innholdet i luften som strømmer inn i området etter at fralandsvinden er snudd om morgenen (07-08).
- b) Målingene fra Trosby er brukt til å definere ozonmengden i luften som strømmer inn i området fra sør.
- c) Hydrokarbonkonsentrasjonen i "bakgrunnsluften" er multiplisert med 10. Dette vil gi bedre overensstemmelse mellom beregnede verdier og observerte total ikke-metan-hydrokarbonkonsentrasjoner ved Bjørnstadjordet.

3.3.1 Midlere ozondannelse i luften som strømmer ut over randen i sør

Ozondannelsen er vist i figur 3.14. Konsentrasjonen øker langsomt fra 26 ppb kl 07 til ca 40 ppb kl 14.



Figur 3.14: Midlere ozondannelse i luften som strømmer ut over randen i sør.

Det er ikke regnet med tap på grunn av avsetning ved bakken eller ved utveksling med bakgrunnsluft. Dersom en fortsatte beregningene måtte en regne med fortsatt vekst av ozonkonsentrasjonene. Økningen i ozonkonsentrasjonene er imidlertid liten.

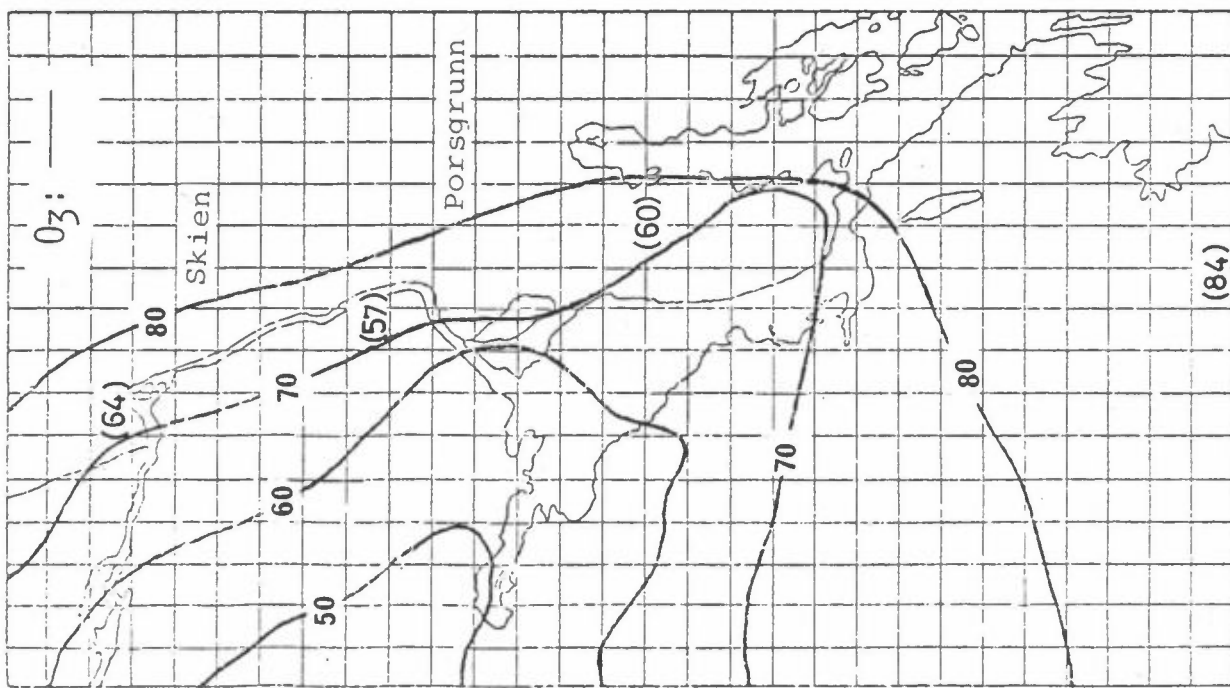
3.3.2 Ozonkonsentrasjonen i luften som strømmer inn i området, gitt ved målinger fra Trosby

Målinger av ozon ved Trosby er brukt til å beskrive ozonkonsentrasjonen i luften som strømmer inn i området. For øvrig har en tatt utgangspunkt i beregningene kl 07. Fordelingen av ozonkonsentrasjonen kl 12 i nivå 1 og i nivå 3 er vist i figurene 3.15 og 3.16.

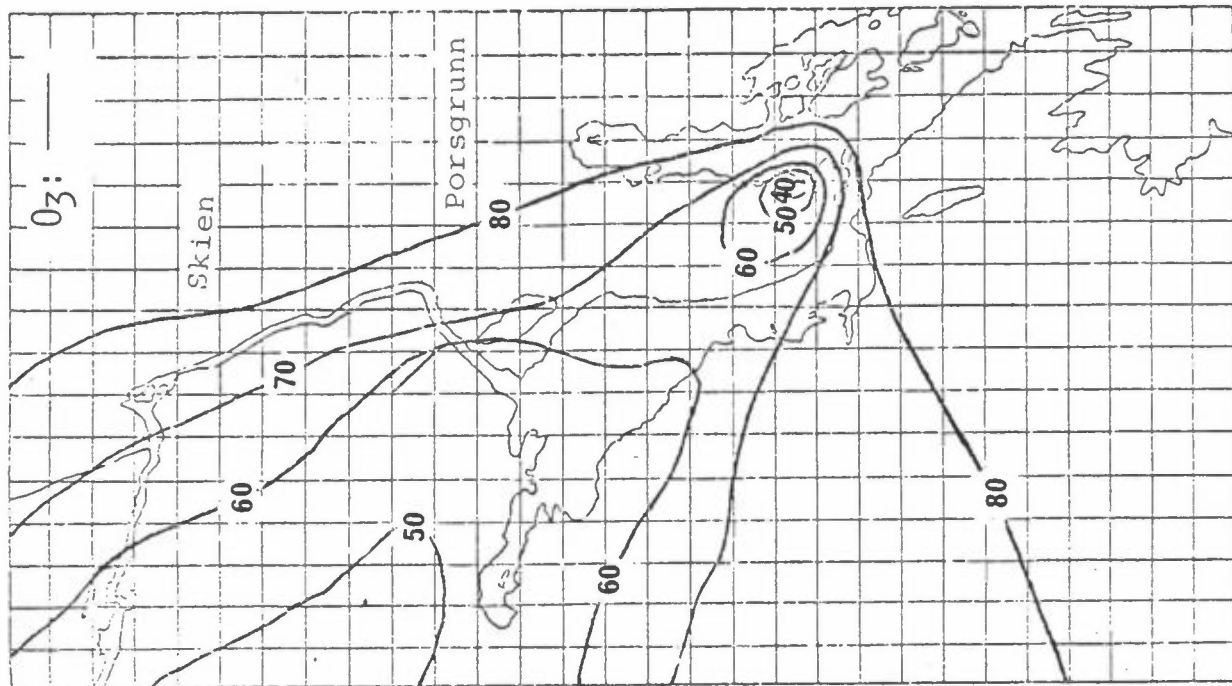
I figur 3.15 har en videre angitt målte ozonkonsentrasjoner i området. Når en tar hensyn til at avsetning ved bakken fører til en noe lavere konsentrasjon 2 m over bakken enn 25 m over bakken, må en betegne overensstemmelsen som god. Da ozonkonsentrasjonene i bakgrunnsluften er høyere enn ved tidligere beregninger, er overgangen fra NO til NO₂ mer fullstendig. Det fører til lavere NO-konsentrasjoner og høyere NO₂-konsentrasjoner både i nivå 1 og nivå 3.

Ozonkonsentrasjonene i nivå 3 som vist i figur 3.16 viser et minimum ved de høye NO-utslippene fra Norcem. Et tilsvarende minimum finner en ikke ved Herøya fordi NO₂-utslippet er forholdsvis høyt der.

I figur 3.17 er vist observerte og beregnede O₃-konsentrasjoner ved målestasjonene Falkum, Skien, Bjørnstadjordet og Ås. Det er tatt utgangspunkt i beregningsresultatene kl 07 den 31.7.78. Målinger av ozonkonsentrasjonen ved Trosby er benyttet til å angi konsentrasjonene i luften som strømmer inn i området. Utslipp og spredning i området er beregnet på vanlig måte. Beregningene angir en reduksjon i konsentrasjonene sett i forhold til konsentrasjonen i luften som strømmer inn i området. Økningen med tiden frem til kl 13 er også i rimelig samsvar med observa-



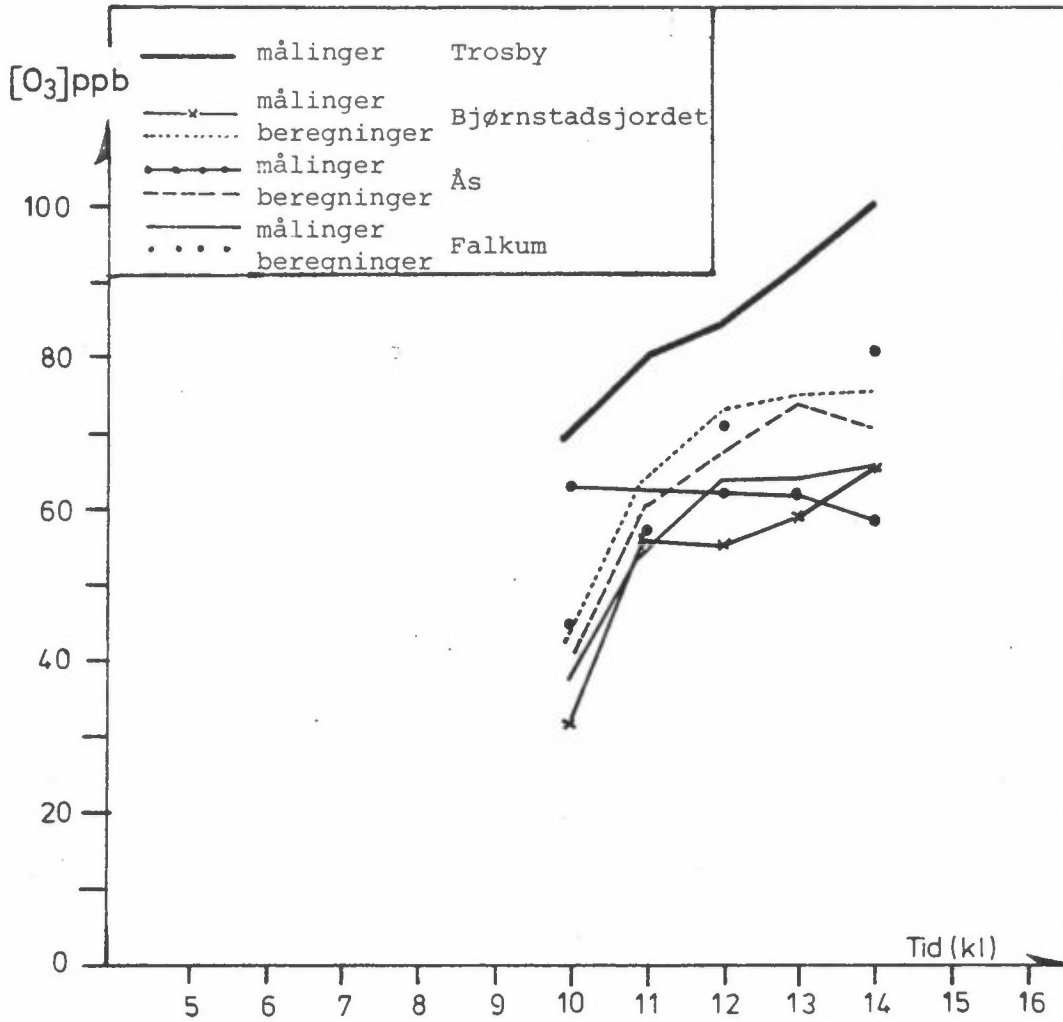
Figur 3.15: Fordelingen av O₃-konsentrasjonen kl 12 i nivå 1. Målinger 2 m over bakken i området er angitt i parentes. Randverdier for ozon er gitt ved målinger ved Trosby.



Figur 3.16: Fordelingen av O₃-konsentrasjonen kl 12 i nivå 3. Randverdier for ozon er gitt ved målinger ved Trosby.

Enhet: ppb.





Figur 3.17: Beregnede og observerte ozonkonsentrasjoner ved målestasjonene i nedre Telemark. Målinger av ozonkonsentrasjonene ved Trosby er benyttet til å angi konsentrasjonene i luften som strømmer inn i området.

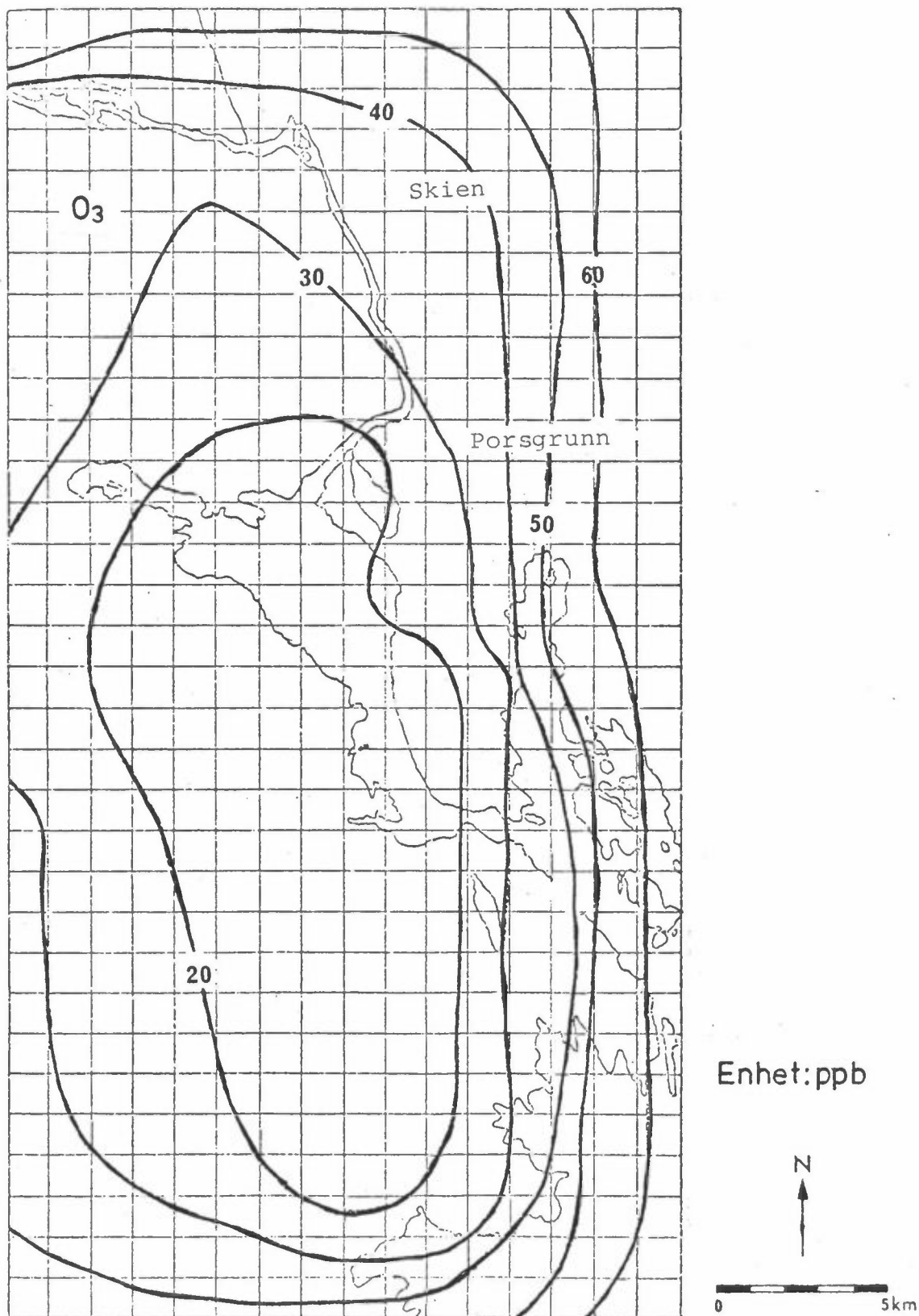
sjonene. Dette viser at en kan få rimelig samsvar mellom observerte og beregnede verdier ved å endre ozonverdiene i luften som strømmer inn i området.

3.3.3 Ozondannelsen når hydrokarbonkonsentrasjonene øker i samsvar med målingene ved Bjørnstadjordet

Av beregningene som er beskrevet fremgår det at ozondannelsen på grunn av forurensningsutslipp i beregningsområdet er liten. Målingene ved Bjørnstadjordet indikerte betydelig høyere konsentrasjoner av summen av hydrokarboner enn beregnet. I kjemimodellen regner en med et begrenset antall hydrokarboner som er representativ for blandingen (med hensyn på ozondannelse). Ikke-metan hydrokarbonmålingene viser totalkonsentrasjonen av flere typer hydrokarboner enn de en regner med i modellen. Det er derfor av betydning å bestemme hydrokarbonsammensetningen i perioder med høye måleverdier. Målingene ved Bjørnstadjordet viser høye verdier og liten variasjon med spredningsforholdene. Dette indikerer at høye konsentrasjoner forekommer over et stort område.

For å undersøke ozondannelsen ved høye hydrokarbonkonsentrasjoner over et stort område, har en tidoblet konsentrasjonene på randen med utgangspunkt i beregningene kl 07. Ozonkonsentrasjonen etter en times integrasjonstid er vist i figur 3.18. I løpet av 1 time er ozonkonsentrasjonen økt fra 27 til ca 67 ppb ozon i nivå 3. Beregningene viser at ozondannelse i området foregår effektivt når hydrokarbonkonsentrasjonene forhøyes.

Det kan være grunn til å understreke at sammensetningen av hydrokarbonene er avgjørende for ozonmengdene som dannes. Hvis en stor del av de observerte ikke-metan hydrokarbonene består av langsomt reagerende stoffer (f.eks. etan, propan) vil bare den reaktive delen i særlig grad bidra til ozondannelsen.



Figur 3.18: Fordeling av O_3 -konsentrasjonen i nivå 3 kl 08. Hydrokarboninnholdet i luften som strømmer inn i området er 10-doblet.

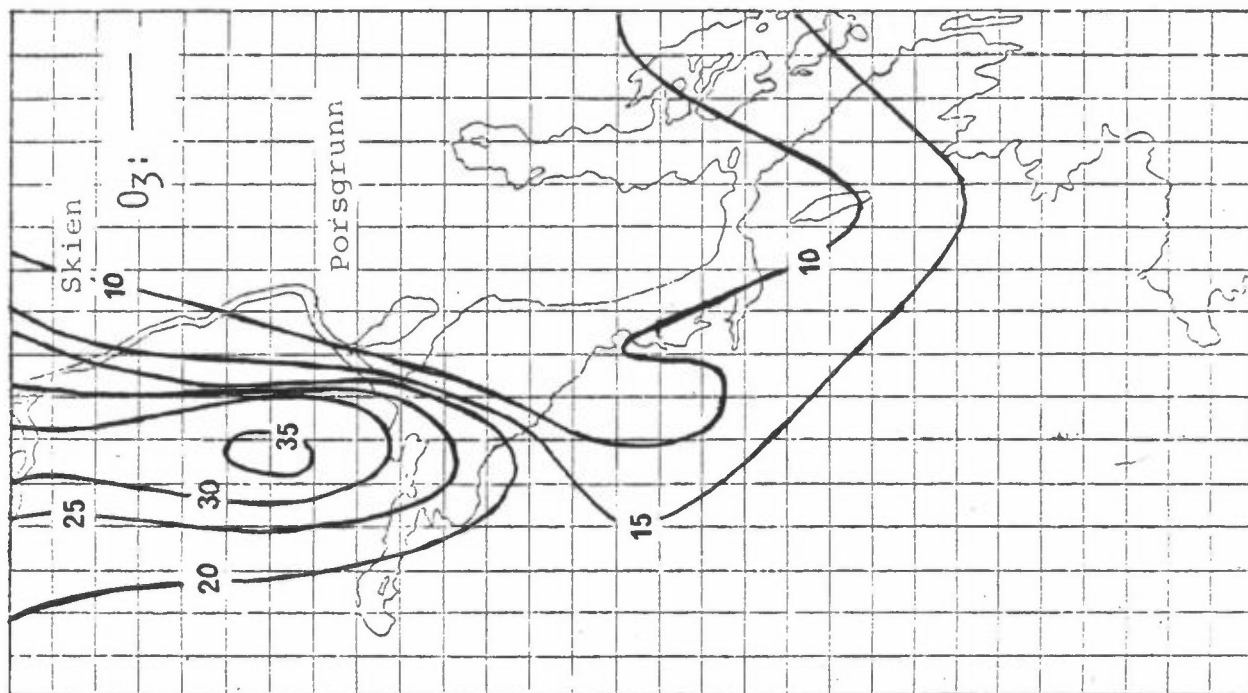
3.3.4 Ozondannelsen ved spesielle spredningsforhold

Ved store hydrokarbonutslipp fra Rafnes vil forurensningsutslippene fra disse anleggene alene gi en luftblanding hvor ozondannelse kan foregå. For å vurdere den maksimale ozondannelsen i området ble det gjort et modellforsøk med liten vindstyrke (0.5 m/s) og vindretning fra sør og ingen utveksling med bakgrunnen over nivå 3. Avsetning ved bakken gir tap av ozon om dagen i samsvar med empirisk bestemte avsetningshastigheter. Ved disse forholdene ble det sett på om ozondannelse fra Rafnes og fra Norcem/Herøya er mulig. Det ble forutsatt dårlige spredningsforhold og liten blanding av forurensningsutslippene. Ozonfordelingen kl 07 som er benyttet som utgangspunkt for beregningene, er vist i figur 3.19. Ozonfordelingen etter 7 timers integrasjonstid er vist i figur 3.20.

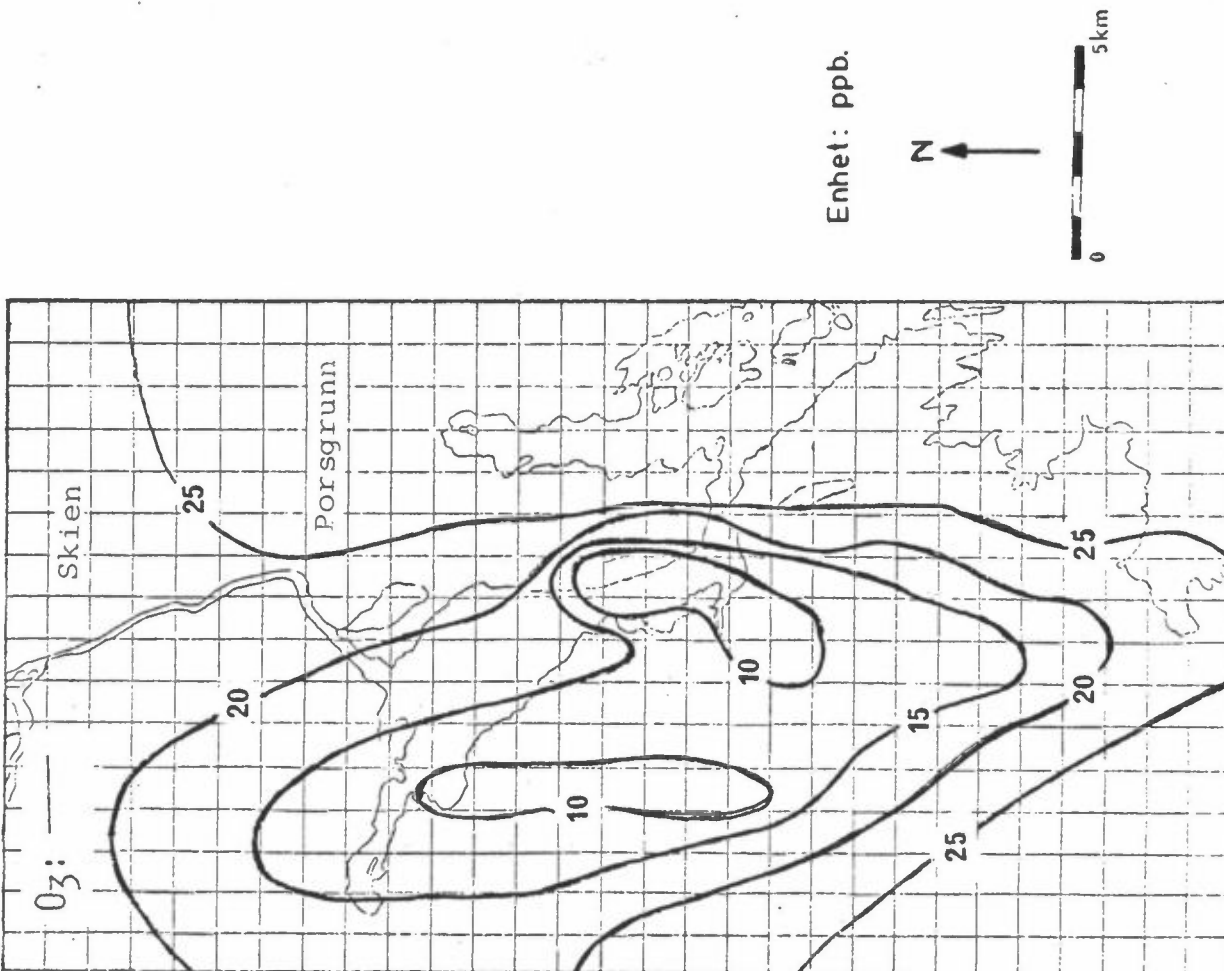
4 BETYDNING AV LANGTRANSPORT AV OZON

Dannelse av ozon på regional skala (~ 1000 km) er undersøkt i en to-dimensjonal numerisk modell som beskriver spredning og fotokjemiske reaksjoner. Resultatene er brukt til å gi forurensningskonsentrasjonen i luften som strømmer inn i beregningsområdet for nedre Telemark. Beregningene er nærmere beskrevet i vedlegg D.

En tenker seg en situasjon der luften som transporteres har en oppholdstid over kildeområdet (f.eks. England) på ca 24 timer. Emisjonsdataene som er gitt i tabell 4.1. I tabellen er også angitt tilsvarende middelutslipp over beregningsområdet i nedre Telemark. Luftens oppholdstid over dette området er 2-8 timer. Når luften har passert over kildeområdet, transporteres den i ca 4 dager over sjø og kommer inn over et mottakerland. (Modellen kan f.eks. beskrive langtransport fra England til Sør-Norge.) Beregningene viser at ozon-konsentrasjonen vil bygge seg opp over flere dager, og at maksimumsområdet vil ligge langt fra kildeområdet. Bakkekonsentrasjonen ved kysten av mottakerlandet vil kunne bli 70 ppb eller mer, og vertikalt ha samme utstrekning som atmosfærens grenselag (1-2 km), forutsatt at vertikalutvekslingen i atmosfæren begrenses til grenselaget. Den døgnlige variasjonen i



Figur 3.20: Fordelingen av O₃-konsentrasjonen kl 14 i nivå 3 ved svak vind fra sør (0.5 m/s). Ingen utveksling med luften.



Figur 3.19: Fordelingen av O₃-konsentrasjonen kl 07 i nivå 3.

Enhet: ppb.



konsentrasjonene vil være meget små, bare ca 5% avvik fra døgnmiddelet, mens nær kildeområdet er døgnvariasjonen mer markert (30-50% variasjon i forhold til døgnmidlet). I de første beregningene regnet en med en svak forurenset bakgrunnsatmosfære, noe som førte til ozonkonsentrasjoner på ca 30 ppb.

Tabell 4.1: Utslippsdata for nitrogenoksyder og hydrokarboner.

Komponent	Utslipp (England) Tg/år	Fluks	
		England 10^{10}	Nedre Telemark molekyler/cm ² ·s
NO	1.40	47.	15.
NO ₂	0.05	1.1	0.8
CO	20.00	710.	383.
CH ₄	0.35	22.	-
C ₂ H ₄	0.70	25.	IF.
C ₂ H ₆	0.70	23.	-
C ₃ H ₆	0.35	8.3	6.6
C ₄ H ₁₀	0.70	12.	5.0
C ₆ H ₁₄	0.35	3.6	-
C ₈ H ₁₀	0.35	3.3	4.0

5 VIRKNING AV UTSLIPP AV HYDROKARBONER FRA SKOG

Utslippene av hydrokarbon-forurensninger innenfor modellområdet er estimert til 7.5 tonn/døgn fra punktkilder og 10.4 tonn/døgn fra arealkilder, totalt ca 18 tonn/døgn. Utslipp av naturlige hydrokarboner er estimert til å være 3.5 tonn/døgn. I modellen er det naturlige HC-utslipp fordelt som 10% C₃H₆, 10% C₂H₄, 10% n-C₄H₁₀ og 10% xylen, mens 60% reagerer langsomt.

Norske målinger av naturlige hydrokarboner i skog (7) viser størst konsentrasjoner av α- og β-pinen, noe mindre mengder av kamfer og spor av limonen og p-cymen. Isopren er ikke påvist.

Nedbrytingen av terpenier foregår initialt gjennom reaksjon med ozon og hydroksyl, og karakteristiske nedbrytningstider er vist i tabell 5.1. α- og β-pinen har karakteristiske nedbrytningstider på 1-2 timer ved høye konsentrasjoner for OH og O₃, 2-6 timer ved lave konsentrasjoner. Dette betyr at terpenier ikke kan transporteres særlig langt. Med en middelvind på 2.4 m/s svarer 1-2 timer til 10-20 km transport, og i denne avstand vil konsentrasjonene være 1/e av hva de var ved utslippsstedet forutsatt at OH- og O₃-mengdene ikke varierer underveis. Den vertikale utbredelsen vil også være begrenset. I perioder med stabil sjiktning vil den vertikale transport være liten, og utbredelsen begrense seg til den umiddelbare nærhet av skogdekket. Under konvektive forhold på godværsdager sommerstid blandes luften fra skogområdene effektivt innenfor det atmosfæriske grenselag. Spørsmålet i hvilken grad naturlige hydrokarboner med kort levetid deltar i den kjemiske omsetningen innenfor hele grenselaget, er ikke belyst i særlig grad i litteraturen. Det er imidlertid rimelig å tro at i mange situasjoner skjer nedbrytingen av de naturlige hydrokarboner innenfor laget definert av tretoppene eller løvverkets utstrekning med de spesielle lys, temperatur, fuktighet og kjemiske forhold som hersker der. Utslippene vil sannsynligvis også påvirke O₃, NO og NO₂-konsentrasjonene i og nær ved skogområdene.

Det er nødvendig å kjenne nedbrytningsveiene for å vurdere hva slags oksydantdannende potensial som er knyttet til terpenener. Det har vært alminnelig å anta at terpenener og oksydasjonsprodukter fra terpenener er dårlige produsenter av ozon fordi de har lave metningstrykk og lett involveres i dannelsen av aerosoler (9)(10). Isopren (et hemiterpen) kommer her i en særstilling med et mye høyere metningstrykk enn terpenener. Isopren er følgelig mer stabil i gassfase. I hvilken grad terpenedbrytningen i atmosfæren skjer i gassfase, er dårlig kjent. Duce (10) estimerer at 80% av karbonmaterialet emittert som terpenener er overført til partikulært materiale etter noen timer.

Dette er et kvalitativt estimat. Som vi har sett fra tabell 5.1, er den karakteristiske tid for initial nedbrytning av terpenener ca 1 time. Spørsmålet som må besvares med hensyn til oksydantdannelse, er hvor langt oksydasjonskjedene går i gassfase og når partikkelfasen overtar. Nedbrytningskjedene for hydrokarboner er karakterisert ved at det dannes reaktive mellomprodukter (radikaler) som avgir odde hydrogen eller forårsaker $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ overgang, eller det dannes mer stabile mellomprodukter (f.eks. aldehyder) som kan brytes ned med noen timers forsinkelse gjennom dissosiasjon eller reaksjon med OH (O_3). Mekanismene for aerosoldannelse må således være særdeles effektive eller OH/O_3 -konsentrasjonene må være små hvis vesentlige deler av oksydasjonskjedene skal unndras fra gassfaseomsetningen/ozondannelsen.

Nedbrytningen av α -pinen gjennom reaksjon med O_3 har vært studert i smog-kammer (11). Den foreslåtte mekanisme er gjengitt i figur 5.1. Initialnedbrytningen med O_3 har hastighetskonstant som angitt i tabell 5.1, mens alle andre overføringer skjer trolig på en tidskala kortere enn noen minutter (forutsatt at NO_x -mengdene er av størrelsesorden 1 ppb). Unntak må gjøres for dissosiasjonen av enkelte reaksjonsprodukter (se IV i figur 5.1), hvor forsinkelsen trolig er noe lenger. Ifølge skjemaet foregår det null til to overføringer $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ avhengig av reaksjonsvei, mens null til tre HO_2 molekyler dannes. Initialt tapes ett O_3 molekyl. Resultatet kan sammenholdes med f.eks. nedbrytningen av et etylen molekyl med OH , hvor det er én $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ overgang og hvor to HCHO molekyler dannes.

HCHO gir for en del odd hydrogen gjennom dissosiasjon. α -pinen ($C_{10}H_{16}$) er i sammenligning forholdsvis ineffektiv som produsent av ozon, målt ved antall $NO \rightarrow NO_2$ overganger og antall odde hydrogen molekyler som dannes pr molekyl som brytes ned.

Sett på en slik bakgrunn kan det synes fornuftig som en foreløpig gjetning, å inkludere bare en brøkdel av de naturlige terpenutslipp når de skal fordeles på hydrokarboner fra forurensning. I de utførte modellberegningene er dette gjort ved å anta 10% av naturlige hydrokarboner som C_2H_4 , 10% som C_3H_6 , 10% som $n-C_4H_{10}$ og 10% som o -xylen. En må imidlertid regne med at reaksjonstiden overvurderes ved å regne på denne måten.

De naturlige hydrokarbonutslipp i nedre Telemark er estimert til ca 20% av de antropogene, og av de naturlige utslipp deltar bare 40% i kjemien, dvs. de naturlige HC er representert slik at de utgjør 8% av de antropogene. Bidraget fra naturlige kilder til oksydantdannelsen i området må derfor være beskjedent, trolig under 10%. Hvis en vesentlig del av oksydasjonsproduktene fra terpenener inngår i aerosoler, vil bidraget til ozondannelsen være enda lavere.

I en modellberegning av oksydantdannelse over England (Derwent og Hov 1979, under utarbeidelse) ble utslippet av naturlige hydrokarboner estimert til ca 15% av forurensningsutslippene av hydrokarboner. Ca 20% av de naturlige HC var isopren, resten var terpenener som ble representert som limonen i modellen. Forutsatt at nedbrytningen foregår i gassfase, øker ozonmengden med mindre enn 10% i forhold til et modellforsøk uten naturlige hydrokarboner.

Ut fra de foreliggende utslippstall er det derfor liten grunn til å tro at de naturlige hydrokarboner totalt sett gir noe vesentlig bidrag (mer enn noen få prosent) til ozonproduksjonen i nedre Telemark.

Utslippene kan imidlertid påvirke ozonmålingene nær skogområdene ved en reduksjon nær skogen og en viss økning lengre unna på

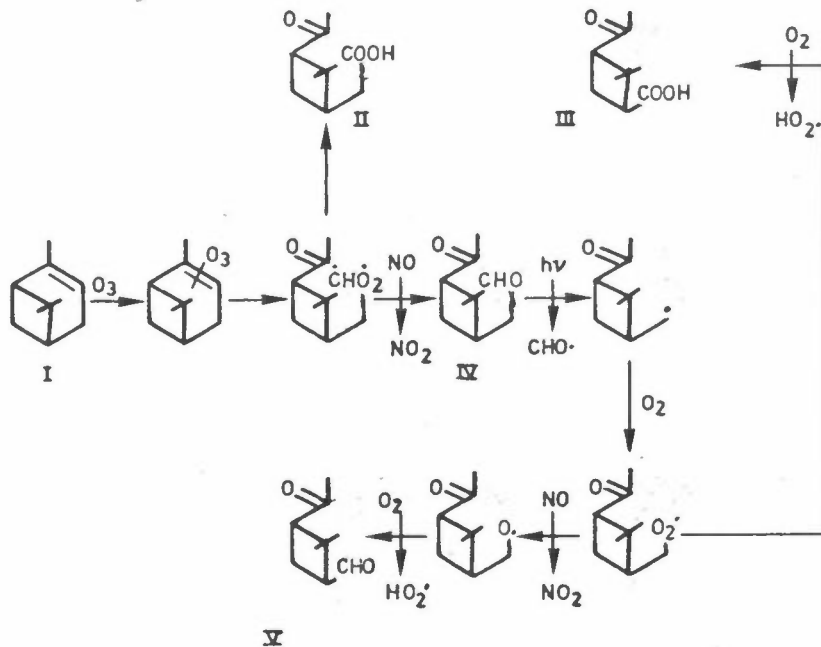
lesiden. I skogområdet har en regnet med at reaksjonstiden er av samme størrelsesorden som utvekslingstiden med atmosfæren over grensesjiktet, slik at reaksjoner med ozon og nitrogenoksyder kan føre til at utslippene underestimeres i beregningene som er utført.

Tabell 5.1: Karakteristiske tider ved nedbryting av terpenener.

τ_{OH} : karakteristisk tid ved reaksjon med hydroksyl.
 τ_{O_3} : " " " " " " ozon.

	k_{OH} ¹⁾	k_{O_3} ¹⁾	[OH]= $3 \cdot 10^6$	[OH]= $1 \cdot 10^6$	[O ₃]=80	[O ₃]=40
	cm ³ /(molekyl·s)		molekyler/cm ³		ppb	
			τ_{OH} (timer)		τ_{O_3} (timer)	
α -pinen	$0.58 \cdot 10^{-10}$	$1.5 \cdot 10^{-16}$	1.6	4.8	1.0	2.0
β -pinen	$0.67 \cdot 10^{-10}$	$0.4 \cdot 10^{-16}$	1.4	4.1	3.5	6.9
limonen	$1.5 \cdot 10^{-10}$	$6.4 \cdot 10^{-16}$	0.6	1.9	0.2	0.4

1) ref.til reaksjonshastigheten er gitt hos Graedel (3).



Figur 5.1: Mekanisme for nedbryting av α -pinen.

6 AVSLUTTENDE BEMERKNINGER

6.1 Virkingen på ozondannelsen av forurensningsutslippene i nedre Telemark

En forbedret utslippsoversikt viser at totalutslippet av hydrokarboner er større enn totalutslippet av nitogenoksyder i området, og ved god blanding kan det dannes oksydanter. En betydelig del av utslippene er imidlertid lokalisert til industrianleggene på Rafnes og på Herøya, og reaksjonstidene kan variere betydelig innenfor området. Virkingen av de lokale utslippene på ozondannelsen i området er undersøkt ved hjelp av en beregningsmodell.

I de første beregningene tok en sikte på å simulere ozondannelsen den 31.7.79. En forutsatte at luften som kom inn i området var lite forurenset (30 ppb O₃). Konsentrasjonene i bakgrunnsluften ble valgt ut fra resultatet av langtransportberegninger (se vedlegg D).

Om natten ble det over nedre Telemark observert svak vind fra nord og liten vertikalutveksling. I tidsrommet kl 07-08 dreiet vinden og vind fra sørøst (ca. 3 m/s) ble observert om dagen. Vertikalutvekslingen var god og det skjedde en effektiv blanding av forurensninger fra høye og fra lave kilder.

Den første beregningen av ozonkonsentrasjonene den 31.7.78 viste lavere konsentrasjoner enn i luften som strømmer inn i området. Økningen i ozonkonsentrasjonen som ble observert i hele beregningsområdet, ble ikke beskrevet av modellen. Den observerte økningen var størst i området hvor luften strømmet inn i området. Beregningsresultatene samt en videre vurdering av modellen indikerer at utslippene av forurensninger har følgende virkning:

1. De observerte O₃-konsentrasjonene den 31.7.79 skyldes konsentrasjoner i bakgrunnsluften som strømmer inn i området. For å beskrive denne ozondannelsen er det nødvendig med en beregningsmodell på større skala.

2. O₃-konsentrasjoner som forekommer på større skala og strømmer inn i beregningsområdet brytes ned på grunn av lokale utslipp av NO. Reaksjonene fører til en rask overgang fra NO til NO₂ mest effektivt om natten.
3. Utslippene i beregningsområdet kan gi en moderat økning av ozonkonsentrasjonene over områdene der den forurensede luften fra nedre Telemark senere befinner seg (se pkt. 3.3.1). Dette kan endre seg betydelig i ugunstig retning dersom luften tilføres mer hydrokarboner fra kilder utenfor beregningsområdet eller dersom sammensetningen av hydrokarbonutslippene i beregningsområdet endres.
4. Dersom oppholdstiden for luften i området øker på grunn av svak vind, kan det dannes moderate ozonkonsentrasjoner på le-siden av Rafnesanleggene. Ved svak vind og vanlige blandingsforhold indikerer beregningene at maksimumssonen forekommer ca. 5 km fra utslippsområdet eller etter ca. 3 timers transporttid, (se pkt. 3.3.4).

6.2 Beskrivelse av årsaksforholdene bak de registrerte ozonkonsentrasjonene

Arbeidet beskrevet i denne rapporten har blant annet hatt til mål å kartlegge årsaksforholdene bak de høye konsentrasjonene av ozon og andre oksydanter som er observert i episoder i nedre Telemark. Dette arbeidet har i hovedsak bestått i å utvikle og anvende en lokal skalamodelle med 1 km² ruter, 16 km utstrekning øst-vest og 32 km nord-syd, og med 3 nivåer vertikalt, begrenset oppad til 200 m over bakken. Karakteristisk tid for transport gjennom denne modellen er noen få timer, betydelig kortere enn tiden som trengs for at en vesentlig del av hydrokarbonene som er sluppet ut i modellområdet, skal brytes ned.

Noen beregninger ble gjort for å estimere potensialet for oksydantdannelse fra de lokale utslippene. Ved å betrakte luftmasser forurenset av lokale utslipp i ca. 7 timer (ved å anta svak vind) ble det dannet ca. 40 ppb ozon.

I løpet av 7 timer er imidlertid bare en brøkdel av hydrokarbonene brutt ned, de raske er brutt ned mest og de langsommere minst. Resten av hydrokarbonene og nitrogenoksydene transporteres ut av modellområdet og blandes med utslipp annensteds fra på en større skala i rom og tid (regional skala).

En annen type modell er også kort beskrevet: en regional skala-modell for analyse av langtransport av oksydanter, i denne sammenheng fra England til Norge. Dette arbeidet viser at ozonmengder rundt 100 ppb kan dannes i luftmasser som har passert over England og transporteres mot Sør-Norge i godværsperioder. Vi kan altså konkludere at i visse værsituasjoner kan ozonnivået på stor skala over Sør-Norge være det samme som det som er observert i episoder i nedre Telemark som følge av utslipp i England eller på kontinentet.

Det spørsmål som fremdeles står ubesvart, er hvordan ozondannelsen på en regional skala (Østlandet, Sørvest-Sverige og Danmark) virker sammen med det som skjer på lokal skala i nedre Telemark.

I en modell med rutenett 10-20 km kan en studere potensialet for oksydantdannelse over Skandinavia og det er derfor mulig å vurdere den relative betydning utslippene i nedre Telemark har på større skala, samtidig som virkningen av stor skala prosesser kan inkorporeres i lokalmodellen for nedre Telemark. Denne modellen må omfatte hele grenselaget (opp til 1-2 km høyde). Det er ikke urimelig å forvente at 100 ppb ozon eller mer kan dannes i løpet av 2-3 dager som en følge av utslipp på Østlandet, Sør-Sverige og Danmark.

Regnemaskinprogrammet som er benyttet i modellberegningene (2) er lagt opp slik at en kan benytte det samme programmet i to modeller, en lokalmodell med $1 \times 1 \text{ km}^2$ -ruter som utveksler med en regional modell, f.eks. med 10-20 km-ruter. I regionalmodellen kan en studere effekter på større skala og en kan få beregnet sammensetningen av den bakgrunnsluften som strømmer inn i

modellområdet i nedre Telemark. Dette forutsetter imidlertid kjennskap til utslipp og meteorologi over et vesentlig større område enn Grenland, om enn ikke med samme krav til detaljer.

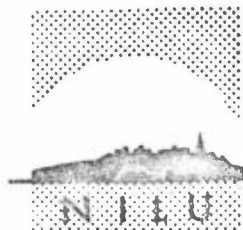
I episoden som er analysert ved modell-beregninger, ble det best overensstemmelse mellom målinger og beregninger når ozonverdiene målt på Trosby (representativ for det regionale ozonnivå) ble brukt som randbetingelser. I dette tilfellet virker det som om forurensningsutslippene i nedre Telemark lokalt virker nedbrytende på en ozonmengde som ligger på et høyt nivå på regional skala.

Sammenligning av modellberegninger med målinger viser særlig store avvik for ikke-metan hydrokarboner. Det observeres vesentlig høyere verdier enn det beregnes. Her er imidlertid sammensetningen av hydrokarbonene avgjørende, idet de lite reaktive trolig vil utgjøre en vesentlig del av den observerte totalmengde, mens de er utelatt i modellberegningene. Sikre holdepunkter for sammensetningen av de observerte ikke-metan hydrokarbonkonsentrasjoner mangler imidlertid. Det er ønskelig å få gjort målinger som gir et bedre bilde av sammensetningen av hydrokarboner, og derved et bedre bilde av hvor kraftige kildene er. Dette er nødvendig for at modellberegninger skal kunne gi sikre holdepunkter for potensialet for oksydantdannelse i nedre Telemark.

7 REFERANSELISTE

- (1) Grønskei, K.E.
Hesstvedt, E. Nitrogenoksyder. Hydrokarboner og ozon i Nedre Telemark. Estimer av utslipp, spredning og fotokjemiske reaksjoner. Lillestrøm 1976. (NILU OR 17/76).
- (2) Gram, F.
Grønskei, K.E. PROGRAM TFKJEMI. Modellberegninger av fotokjemiske oksydanter i Grenland. Lillestrøm 1979. (NILU TN 15/79).

- (3) Luftreinhalteplan Rheinschiene Süd (Køln) 1977-1981. Ministerium für Arbeit, Gesundheit und Soziales des Landes Nordrhein-Westfalen. Düsseldorf 1976.
- (4) Schjoldager, J. Thorstad, O. Målinger av ozon i Oslo og nedre Telemark sommeren 1978. Lillestrøm 1979. (NILU OR 10/79).
- (5) Schjoldager, J. Thorstad, O. Målinger av ozon i nedre Telemark sommeren 1977. Lillestrøm 1978. (NILU OR 23/78).
- (6) Schjoldager, J. Målinger av ozon i Oslo sommeren 1977. Lillestrøm 1978. (NILU OR 9/78).
- (7) Schjoldager, J. Wathne, B.M. Innledende undersøkelse av hydrokarboner fra skog. Lillestrøm 1978. (NILU OR 62/78).
- (8) Graedel, T.E. Terpenoids in the atmosphere. *Rev. geophys. space phys.* 17, 937-947 (1979).
- (9) Gay, G.W. Arnts, R.R. The chemistry of naturally emitted hydrocarbons. International conference on photochemical oxidant pollution and its control 1977. (EPA-600/3 - 77-001a).
- (10) Duce, R.A. Speculations on the budget of particulate and vapour phase non-methane organic carbon in the global troposphere. *Pure Appl. Geophys.* 116, 244-273 (1978).
- (11) Wilson, W.E. Jr. Schwartz, W.E. Kinzer, G.W. Haze formation - Its nature and origin, Battelle Columbus Lab., Columbus, Ohio 1972. (Rep. CRC-APRAC-CAPA-6-68-3).



NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING

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

TLF. (02) 71 41 70

RAPPORTTYPE Oppdragsrapport	RAPPORTNR. OR 1/80	ISBN--82-7247-151-5
DATU JANUAR 1980	ANSV.SIGN. O.F.Skogvold	ANT.SIDER OG BILAG 51 4
TITTEL Fotokjemiske oksydanter i Grenland. Modellberegninger.		PROSJEKTLEDER K.E.Grønskei
FORFATTER(E) F.Gram, K.E.Grønskei, K.Horntveth, Ø.Hov, I.S.A.Isaksen og J.Schjoldager		NILU PROSJEKT NR 23378
OPPDRAUGSGIVER Statens forurensningstilsyn		TILGJENGELIGHET ** OPPDRAUGSGIVERS REF.
3 STIKKORD (å maks.20 anslag) Oksydanter Grenland Modellberegninger		
REFERAT (maks. 300 anslag, 5-10 linjer) Det er utarbeidet en beregningsmodell for oksydantdannelse i tre nivåer over hver km ² av et område. Beregningene er basert på kjennskap til: 1) Utslipp av nitrogenoksyder, karbonmonoksyd og 6 spesifiserte hydrokarboner, 2) spredningsforholdene, 3) den kjemiske sammensetningen av luften som strømmer inn i området. Modellen er anvendt i Grenland for å beskrive en bestemt forurensningsepisode. Resultatene viser at konsentrasjonene i luften som strømmer inn i beregningsområdet var bestemmende for ozonverdiene som ble observert.		
TITTEL Photochemical oxidants in Grenland. Model-calculations.		
ABSTRACT (max. 300 characters, 5-10 lines) A model is developed for calculation of oxidant formation in the atmospheric boundary layer. The calculations are carried out in a three dimensional grid, and are based on knowledge about emissions of nitrogen oxides, carbon monoxide and 6 specified hydrocarbons, together with knowledge about dispersion conditions and boundary conditions. The model is applied to simulate a specific episode in Grenland. The results indicate that the boundary conditions determined the ozone concentrations observed within the model area.		

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