

NILU
OPPDRAGSRAPPORT NR: 40/80
REFERANSE: 21779
DATO: JANUAR 1981

UNDERSØKELSE AV FORURENSNINGSDIS
KLYVE I GRENLAND, SOMMEREN 1979
AV
STEINAR LARSEN

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING
POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM
NORGE

ISBN-82-7247-208-2

SAMMENDRAG OG KONKLUSJON

På oppdrag fra Statens forurensningstilsyn (SFT) er det foretatt en undersøkelse av forurensningsdis i Grenland i en sommerperiode. Undersøkelsen er en fortsettelse av den som ble gjennomført på Ås, Heistad i 1978-79, med målinger av disforholdene i en vinterperiode.

Sommerundersøkelsen baserer seg på målinger foretatt på SFTs målestasjon på Klyve. Det ble foretatt kontinuerlige registreringer av partiklenes spredningskoeffisient (b_{sp}), som har sammenheng med synsvidden. Det ble også tatt en rekke prøver av dis-aerosolens kjemiske sammensetning, både av gassfasen og partikkel-fasen. Prøvene ble tatt under ulike typer av meteorologiske forhold. Mange prøver ble tatt under land-sjøbris-situasjoner når sjøbrisfronten bringer forurensningene fra Frierfjordbassenget og nordover. Målingene ble utført i løpet av perioden 7.juni - 31.oktober 1979.

b_{sp} -målingene viste at siktbarheten varierte med forekomst av tåke og graden av forurensningspåvirkning. Svært dårlig siktbarhet (når b_{sp} indikerer en synsvidde kortere enn 1 km) opptrådte en rekke ganger i forbindelse med forurensningspåvirkning. I alle disse tilfeller, bortsett fra ett tilfelle den 6.september, var det også tåke i området. En kan ikke skille mellom tåke og forurensningspåvirkning når det gjelder sikt-reduksjon. Forurensningen kan føre til en forsterkning av tåke-dannelsen på grunn av det store antall hygroskopiske kondensasjonskjerner som forurensningen inneholder. Den 6.september ga forurensning alene en siktreduksjon til mindre enn 1 km, en episode som varte i ca 2 timer.

b_{sp} -målingene antydte at synsvidden var dårligere enn 4 km i ca 9% av tiden, når en inkluderer tåkesituasjoner. Når tåkesituasjonene tas ut av statistikken, var synsvidden redusert til mindre enn 4 km i ca 2% av tiden (27 timer av 66 døgn), og

mindre enn 2 km i ca 0.5% av tiden (6.5 timer), utelukkende på grunn av forurensningspåvirkning. Når en ser bort fra tåke-situasjonene, undervurderes den hyppigheten av sterk sikt-reduksjon som forurensningen gir, fordi tåke og forurensning ofte opptrer samtidig.

b_{sp} økte (og synsvidden avtok) med økende relativ fuktighet innenfor området 60-95% RF. Dette indikerer vannopptak på hygroskopiske partikler som derved vokser og blir mer effektive lysspredere og gir økt siktreduksjon.

Belastningen av forurensningsdis på Klyve var i middel størst når vindretningen på Herøya var innenfor sektoren øst-sør.

Prøvetakingen av partikler ble utført slik at partiklene ble separert i to trinn etter aerodynamisk størrelse. Skillet gikk ved ca 2 μm diameter. Den overveiende del av partikkelmassen var i fraksjonen mindre enn 2 μm , og det er også den som gir den vesentligste del av siktreduksjonen. Fraksjonen ble veid og analysert på ionene hydrogen, ammonium, sulfat, nitrat, klorid, natrium, magnesium og kalsium.

Partikkelanalysene viste at nitrat og klorid i middel ga de største, og nær like store, bidrag til vektkonsentrasjonen av partikler. Bidragene fra sulfat og ammonium var hver ca 70% av nitrat- og kloridbidragene.

På molbasis ga ammonium det største bidrag. Det viktigste anion var klorid, med midlere ekvivalentmengde nesten dobbelt så stor som nitrat og sulfat hver for seg.

Dette resultat skiller seg vesentlig fra det en fant på Ås i vinterperioden 1978-79. Der var sulfat det viktigste anion, med midlere ekvivalentmengde ca 50% større enn klorid, og ca 15 ganger større enn nitrat.

Den relative mengdefordeling mellom ionene som en fant på Klyve

og på Ås gjelder middelerverdier av et antall prøver tatt på anslagsvis 20 ulike dager på hvert sted. Denne mengdefordelingen er ikke nødvendigvis generell. Prøver på et annet utvalg av dager kunne ha gitt en noe forskjellig mengdefordeling.

Forskjellen i aerosolens kjemiske sammensetning på Ås i vinterperioden 78/79 og på Klyve i sommerperioden 79 må søkes forklart i forskjeller i temperatur, relativ fuktighet og utslippsforhold.

En beregning av de ulike anioners relative bidrag til siktreduksjonen viste at klorid var den viktigste disfaktor på Klyve i denne sommerperioden, med et beregnet bidrag til siktreduksjonen på ca 50%. Bidraget fra nitrat var ca 30%, og fra sulfat ca 20%. På Ås i vinterperioden ga sulfat et bidrag på ca 55%, klorid ca 40% og nitrat ca 5%. Dette reflekterer de nevnte forskjeller i kjemisk sammensetning av partiklene.

Forurensninger transportert med luftmasser inn i Grenlandsområdet vil gi et visst bidrag til siktreduksjonen i området, på grunn av denne luftens innhold av ammoniumsulfat. Det direkte bidrag til siktreduksjonen fra langtransportert sulfat vil oftest være lite. Betydningen av slik forurensning kan heller ligge i at de hygroskopiske sulfatpartikler kan forsterke disdannelsen, når de kommer i kontakt med de lokale utslipp, spesielt ved høye relative fuktigheter. Målingene gir ikke grunnlag for å anslå størrelsen av en slik effekt.

Det var relativt god overensstemmelse mellom forholdet mellom ulike komponenter i utslipp og tilsvarende forhold i luften ved målestasjonene.

De disundersøkelser som til nå er utført i Grenland har gitt en oversikt over de siktreduksjoner som opptrer i området. Sammen med meteorologiske observasjoner antyder de retningen fra målestasjonene til de viktigste kildeområder. Den kjemiske prøve-

takingen har klargjort hvilke partikkelkomponenter som ga de største bidrag til siktreduksjon i prøveperiodene. Det opptrådte forskjeller mellom resultatene fra vintermålingene på Ås og sommermålingene på Klyve som ikke lett lar seg forklare ut fra det tilgjengelige materialet. Det foreslås at undersøkelsene fortsetter i et omfang som gjør det mulig å forklare de observerte forhold ut fra kjennskap til utslipp og kjemiske likevekter mellom gass- og partikkelfasene.

<u>INNHALDSFORTEGNELSE</u>	Side
SAMMENDRAG OG KONKLUSJON	3
1 INNLEDNING	9
2 MÅLEPROGRAM	9
3 INSTRUMENTERING OG METODER	12
3.1 Instrumentering og prøvetakingsmetoder	12
3.2 Analysemetoder	15
4 SPREDNINGSKOEFFISIENT (b_{sp})-MÅLINGER PÅ KLYVE, JUNI - OKTOBER 1979	16
4.1 Måleresultater	16
4.2 Spredningskoeffisient (b_{sp}) og relativ fuktighet	25
4.3 Disbelastningen på Klyve som funksjon av vind- forhold	29
4.4 Observasjon og måling av synsvidde	31
5 DIS-AEROSOLENS KJEMISKE SAMMENSETNING PÅ KLYVE	33
5.1 Måleresultater	33
5.2 Ionebalanse	35
5.3 Hovedkomponenter på partikler	35
5.4 Vannløselige ioners andel av samlet partikkel- vekt	38
5.5 Partiklenes størrelsesfordeling	40
5.6 Gassfasen i forhold til partikkelfasen	41
5.7 Fotokjemisk aktivitet	43
6 BETYDNINGEN AV FORURENSNINGER TRANSPORTERT INN I OMRÅDET	46
7 SAMMENHENG b_{sp} - VANNLØSELIGE IONER	47
8 SAMMENHENG UTSLIPP - KONSENTRASJONER I DISEN	53
9 REFERANSER	55
VEDLEGG: Tabeller.....	57

UNDERSØKELSE AV FORURENSNINGSDIS
KLYVE I GRENLAND, SOMMEREN 1979

1 INNLEDNING

For å undersøke industridis-dannelsen i Grenland-området i Nedre Telemark gjennomførte Norsk institutt for luftforskning (NILU) for Statens forurensningstilsyn (SFT) et forprosjekt i 1978/79 (1). Forprosjektet omfattet målinger av disen samt kjemisk karakterisering av aerosolen (gasser og partikler) på Ås, Heistad i perioden november 1978-januar 1979. Basert på målingene på Ås samt tidligere målinger av partikkelkomponenter utført i Grenland, ble industridis-dannelsen vurdert. Betydningen av forurensninger transportert inn i området utenfra ble også i noen grad vurdert. Forprosjektet munnet ut i et forslag til målinger av dis og kjemisk karakterisering av partiklene også i en sommerperiode. Målingen ble foreslått utført på Klyve.

Denne rapporten presenterer målingene som ble utført på Klyve i perioden juni-oktober 1979 på oppdrag fra SFT. SFTs nefelometer og NILUs utstyr for gass- og partikkelmålinger ble benyttet. SFT sto for den praktiske gjennomføringen av måleprogrammet.

2 MÅLEPROGRAM

Målinger av disforholdene sommeren 1979 startet den 1. juni på Kontrollseksjonens nye målested på Klyve. Målinger pågikk kontinuerlig her fram slutten av oktober 1979.

Følgende parametre ble i denne perioden registrert kontinuerlig eller bestemt på basis av prøvetaking i 24 timers-perioder:

Lysspredningskoeffisienten for partikler, b_{sp}
konsentrasjonen av nitrogenoksyder, NO og NO₂
konsentrasjonen av ikke-metan hydrokarboner
konsentrasjonen av ozon
konsentrasjonen av ammoniakk
ammonium på partikler.

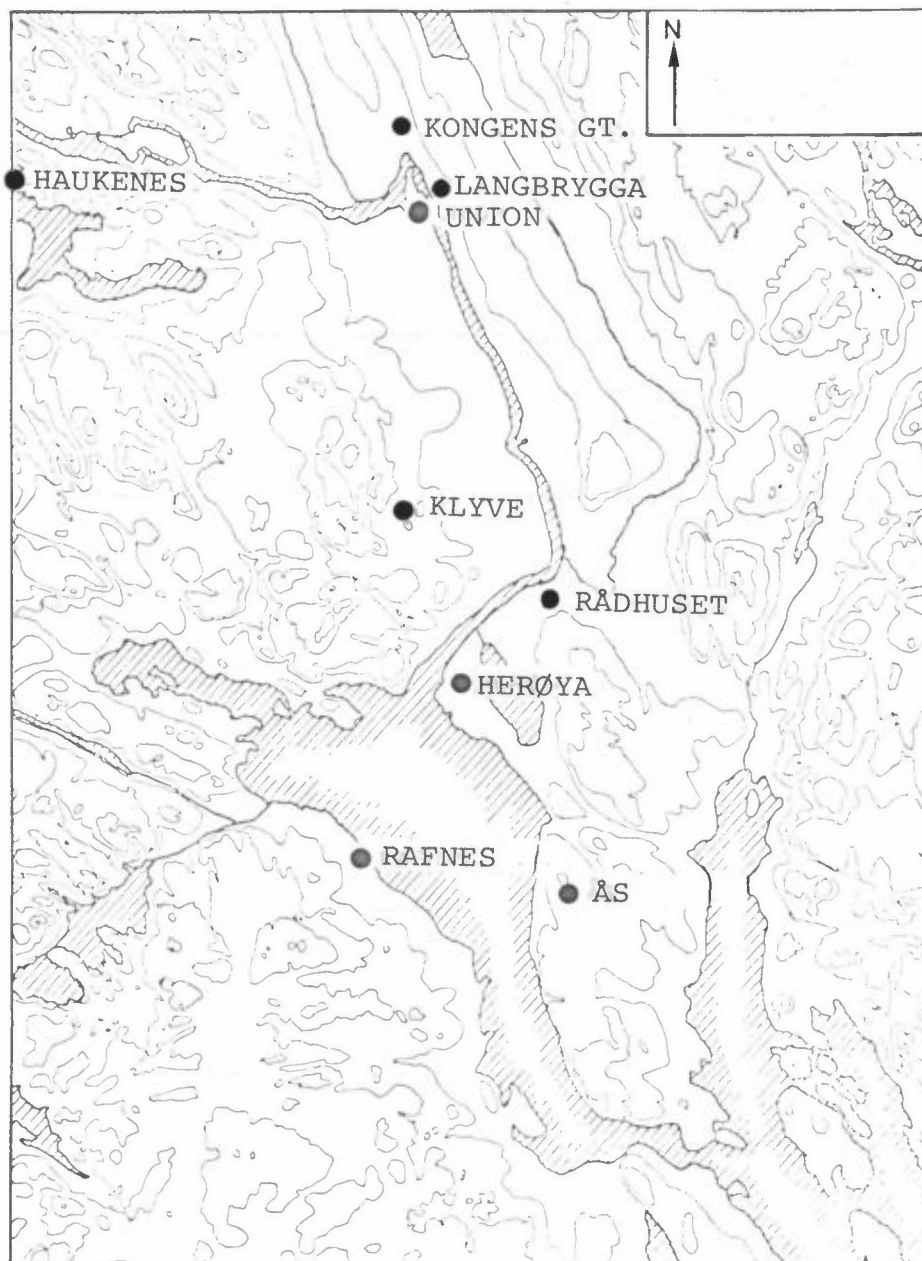
Følgende parametre ble bestemt ved samtidig prøvetaking i kortere enkeltperioder:

Partikkelkonsentrasjonen, fordelt på to størrelsesklasser
partiklenes innhold av vannløselig ioner:
H⁺, sulfat, ammonium, klorid, nitrat, magnesium, kalsium,
natrium,
svoveldioksyd
ammoniakk
salpetersyre
saltsyre

Slike prøver ble tatt i 19 perioder i løpet av tiden fra 13.juli til 10. oktober, som vist på figur 4.1.

Kontrollseksjonens øvrige luftovervåkingsprogram var i drift i perioden, inklusive kjemiske målinger på Ås og i Porsgrunn, Skien, Haukenes og Langesund, og meteorologiske målinger på Ås, Herøya, Union og Rafnes.

Målestasjonenes plassering er vist på figur 2.1.



Figur 2.1: Lokalisering av målestasjoner i nedre Telemark.

3 INSTRUMENTERING OG METODER

3.1 Instrumentering og prøvetakingsmetoder

På Klyve ble følgende instrumentering og prøvetakingsmetoder anvendt:

b_{sp}

MRI integrerende nefelometer, type 2050, lineært måleområde 0-3.9 km⁻¹. Nefelometret ble montert utendørs, under beskyttelse mot vær og vind. Luftinntaket har en oppvarmingsenhet. Når oppvarming ikke benyttes, vil lufta når den når det optiske kammer ha en relativ fuktighet svært nær den en har ute, slik at partiklene vil måles ved en tilstand nær den de har i atmosfæren ved målestedet. Når oppvarming benyttes, går lufta gjennom en sone med sterk oppvarming. En må anta at partiklene da mister det meste av vanninnholdet.

Partikler

Sierra "high-volume" impaktor, luftstrøm 1.2-2 m³/min. Det ble kjørt to prøvetakere parallelt, en med glassfiber filtre, for bestemmelse av partikkelvekten, og en med papir (trinn 1)/Acropor 3 µm (trinn 2) - filtre for bestemmelse av partiklenes innhold av vannløselige ioner. Begge impaktorer delte partiklene i to fraksjoner etter partikkelstørrelse. Skillet mellom de to fraksjonene var ved ca 1.4 µm for de fleste av prøvene, og ved ca 2.7 µm for de øvrige prøvene.

To-filter-prøvetaker. I den hensikt å få en serie med samtidige prøver med Sierra impaktor og to-filter-metoden, ble denne prøvetakeren inkludert i opplegget. I denne prøvetakeren samles partiklene opp på to filtre som er montert i serie. Det første filteret (trinn 1) er et nuclepore-filter med porestørrelse 12 µm. Store partikler holdes tilbake av filtret, mens små partikler går gjennom og avsetter seg på bunnfiltret (papirfilter, trinn 2).

Prøvetakeren ble kjørt med en lufthastighet gjennom filtret på ca 50 cm/s. Dette gir et skille mellom de to partikkelfraksjoner på ca 2.5 µm. En skisse av prøvetakernes luftinntak er vist i figur 3.1.

Karakteristiske parametre for partikkelprøvetakerne er angitt i tabell 3.1. Tabell 3.2 gir en oversikt over prøvetakings- og registreringsmetoder for gasser.

Tabell 3.1: Karakteristiske parametre for partikkelprøvetakerne.

	Luftstrøm l/min	Hastighet gjennom filter cm/s	Partikkelstørrelser ¹ (µm) (tilnærmet)	
			Trinn 1	Trinn 2
Sierra	1900	≈ 75	1.4 ² -50	< 1.4 ²
To-filter- metode	50	≈ 50	2.5-100	< 2.5

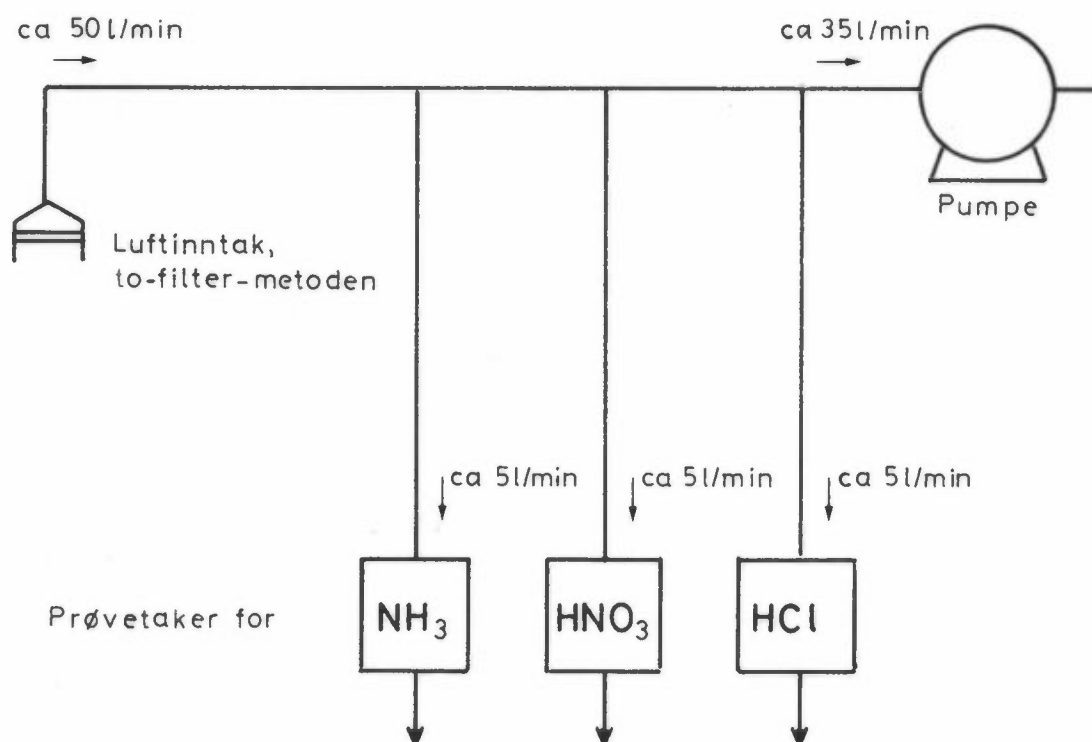
1) Ekvivalent aerodynamisk diameter

2) 2.7 for prøvene 1,2,16,17,18,19.

Tabell 3.2: Metoder for prøvetaking/registrering av gasser.

Komponent	Metode	Instrument/prøvetaker	Luftstrøm
SO ₂	KOH-impregnert filter 15 µekv KOH/cm ²	Luftprøvetaker, type EK	ca 15 l/min
NH ₃	Absorpsjonsløsning, perklorsyre	Luftprøvetaker, type FK	ca 5 l/min
HNO ₃	NaCl-impregnert filter	" " " "	ca 5 l/min
HCl	Absorpsjonsløsning, destillert vann	" " " "	ca 5 l/min
NO, NO ₂	Kjemiluminescens	Philips registrerende	
NMHC	Flammeionisasjons- detektor	Philips registrerende	
O ₃	Kjemiluminescens	Philips registrerende	

Ved prøvetaking av reaktive gasser og partikler, bør en så langt det er mulig, søke å unngå at det skjer reaksjoner under prøvetakingen som kan endre aerosolens sammensetning under prøvetaking. Ved prøvetaking andre steder, har man sett det som fordelaktig å skille partiklene i to fraksjoner ved slik forutskilling av partikler før gassprøvetaking. Dette vil ha betydning når de større partiklene er overveiende basiske, og de små overveiende sure, slik det ofte er tilfelle i langtransport av aerosoler. I Grenland, der både basiske og sure komponenter foreligger hovedsakelig på små partikler, vil ikke forutskilling i to fraksjoner være tilstrekkelig til å sikre seg mot reaksjoner på forfiltret som kan endre gass-konsentrasjonen. En har likevel benyttet forutskilling i to fraksjoner før prøvetaking av NH_3 , HNO_3 og HCl som vist i figur 3.1!



Figur 3.1: Prøvetaking av NH_3 , HNO_3 og HCl etter forutskilling av partikler.

3.2 Analysemetoder

Partikkelkonsentrasjonen på de to glassfiberfiltrene i den ene av Sierra-prøvetakerne ble bestemt gravimetrisk ved veiing etter kondisjonering av filtret 1 døgn ved ca 45% relativ fuktighet.

For å få et mål for vanninnholdet i partiklene ble filtrene også veid etter å ha ligget 1 døgn i et tørkeskap med silicagel.

Analysene av de vannløselige komponentene på filtrene fra den andre Sierra-prøvetakeren (papir- og Acroporfilter) og fra to-filter-prøvetakeren ble foretatt etter at deler av filtrene var ekstrahert med destillert vann ved risting i 30 min.

Ekstraktene ble analysert med følgende metoder:

H^+ ble bestemt ved vanlig potensiometrisk pH-måling.

Sulfat ble bestemt spektrofotometrisk etter Thorinmetoden, etter fjerning av kationer med ionebytting.

Ammonium ble bestemt spektrofotometrisk med Indofenolmetoden.

Klorid ble bestemt spektrofotometrisk med kvikksølvthiocyanat/jern-metoden.

Nitrat ble bestemt spektrofotometrisk med sulfanilamid/naftyl-etylendiamin etter reduksjon til nitritt med kadmium-kolonne.

Magnesium og kalsium ble bestemt med atomabsorpsjonspektrofotometri.

Natrium ble bestemt med flamme-emisjon.

Svoveldioksyd absorbert på det KOH-impregnerte filtret ble vasket ut med destillert vann tilsatt hydrogenperoksyd. Kationbyttmasse ble tilsatt for å fjerne kaliumionene og for samtidig å nøytralisere løsningen. Løsningen ble så analysert som sulfat som beskrevet ovenfor.

Ammoniakk i absorpsjonsløsningen ble analysert som ammonium som angitt ovenfor.

Salpetersyre ble analysert, etter ekstraksjon av det NaCl-impregnerte filteret, som nitrat som beskrevet foran. Saltsyre ble analysert i absorpsjonsløsningen som klorid som angitt ovenfor.

4 SPREDNINGSKOEFFISIENT (b_{sp})-MÅLINGER PÅ KLYVE, JUNI - OKTOBER 1979

4.1 Måleresultater

De kontinuerlige registreringer av b_{sp} er avlest manuelt som times-middelverdier. Registreringene er gjengitt på regnemaskinplottene vist i figur 4.1.

Det er kjørt med oppvarming i inntakssonden i følgende perioder: 15. august - 14. september, 23. - 31. oktober. Forøvrig er kjørt uten oppvarming. På figuren er også avmerket i hvilke perioder det er foretatt omfattende partikkel- og gassprøvetaking.

Måleområdet har et maksimalt utslag for b_{sp} på ca $3.9 \text{ [km}^{-1}\text{]}$. Definisjonen av meteorologisk synsvidde, V , gir følgende relasjon mellom V og b_{sp} :

$$V = \frac{3.9}{b_{sp}}$$

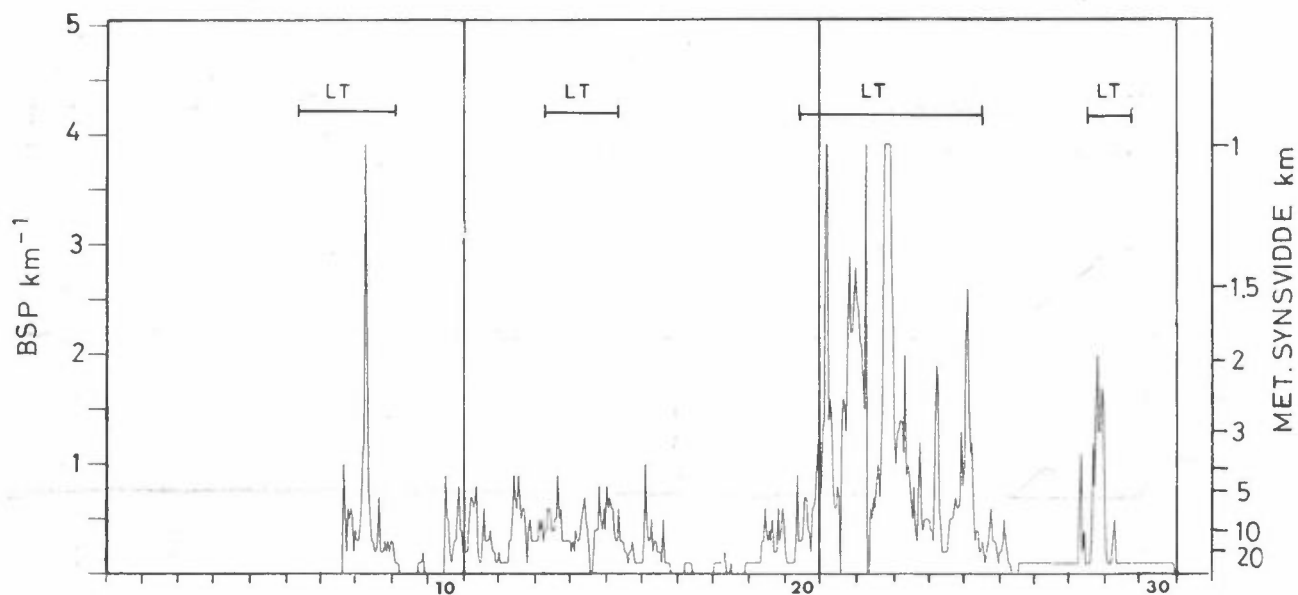
Måleområdet for b_{sp} , $0-3.9 \text{ [km}^{-1}\text{]}$ svarer til et område for meteorologisk synsvidde på $1 - \infty \text{ [km]}$, når det ikke er oppvarming i inntakssonden.

Det er betydelige korttidsvariasjoner i de målte b_{sp} -verdiene.

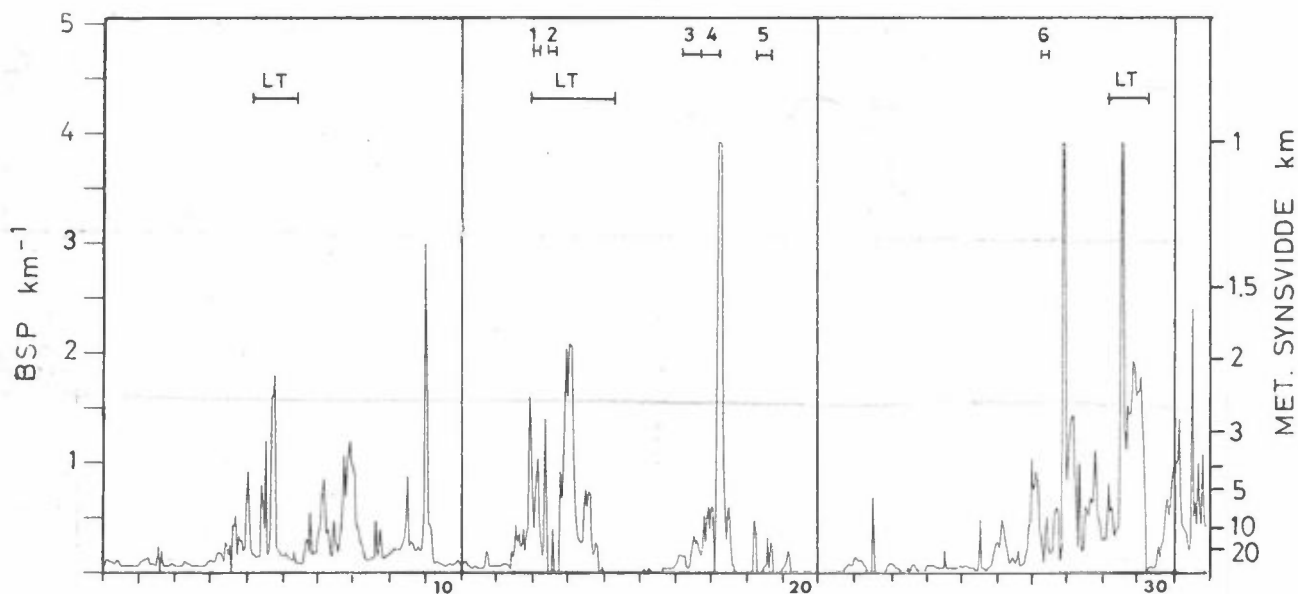
I periodene uten oppvarming ser en at i et antall av 15 episoder var synsvidden mindre enn 1 km, hver av varighet fra 1 til 4 timer. Episodene med dårlig sikt skyldes dels forurensningspåvirkning, dels tåke. Forekomst av tåke kan anslås ut fra målinger av relativ fuktighet (RF) på Ås. ~~1979~~

STASJON: 271 KLYVE

PERIODE: JUNI 1979



PERIODE: JULI 1979

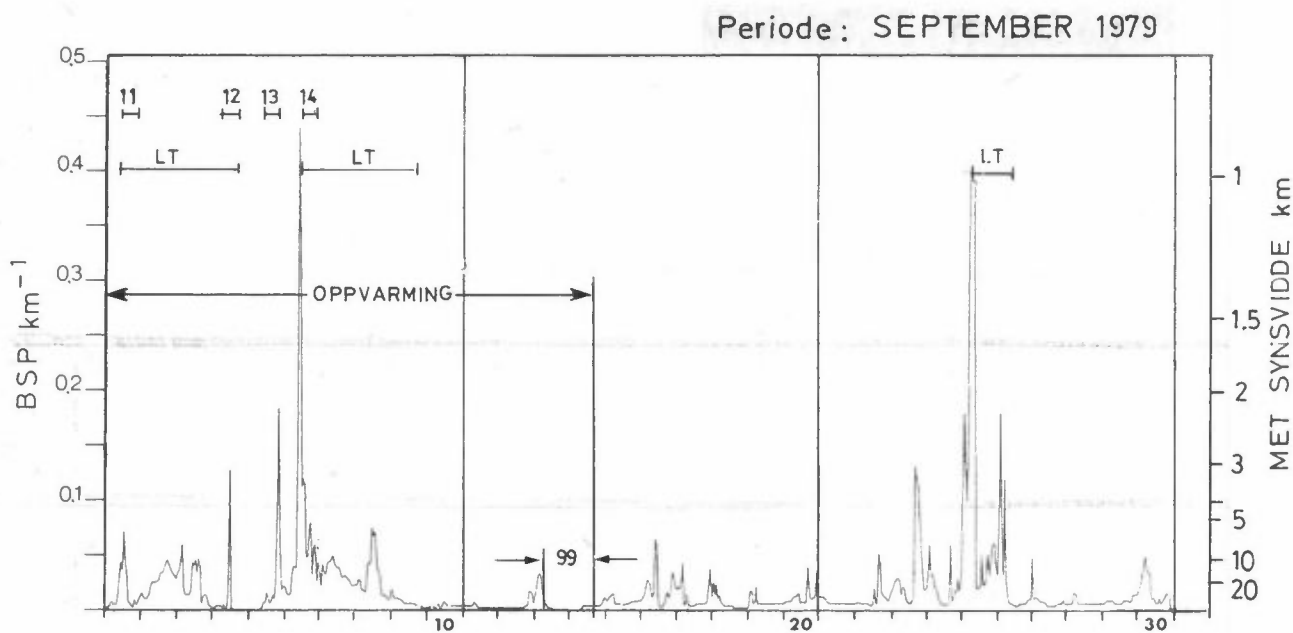
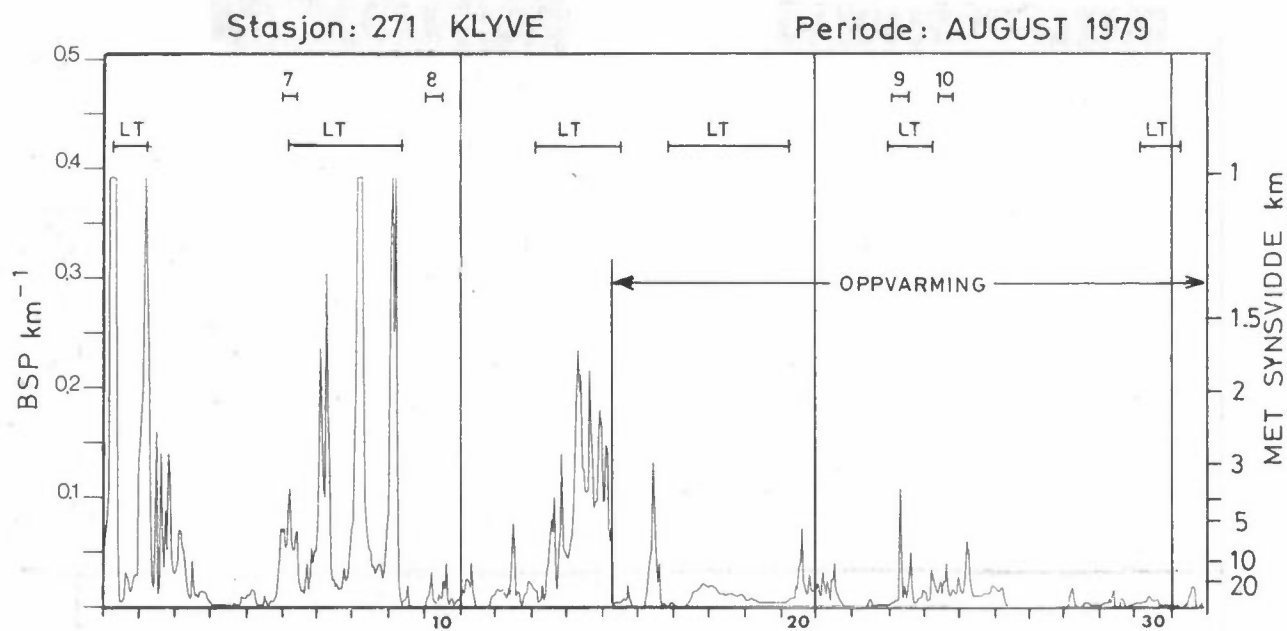


Figur 4.1: b_{sp} -registreringer og korresponderende meteorologisk synsvidde, Klyve, 7. juni - 31. oktober 1979.

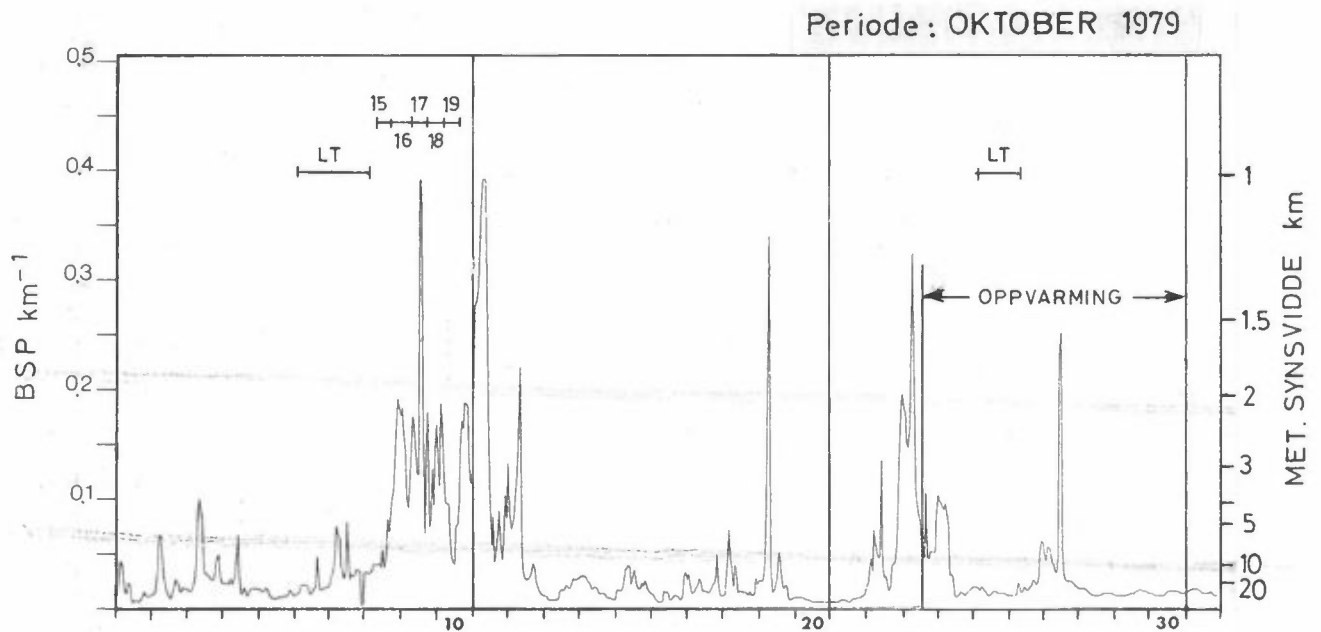
┌─┐ angir tidsrom og nr på prøvetakingsperiode for partikler og gasser.

99 data mangler

┌─┐ perioder når sulfatverdien på Birkenes indikerer langtransport av forurensninger.



Figur 4.1 forts.



Figur 4.1 forts.

Lokal forurensningspåvirkning kan vurderes ut fra målinger av NO_2 og ut fra det lokale vindbildet. Tabell 4.1 indikerer sannsynlig årsak til nedsatt sikt i de episodene da meteorologisk synsvidde var mindre enn 1 km. I de fleste av episodene var det sørøstlig vind på Herøya med høy relativ fuktighet, sannsynligvis tåke.

Av de 10 episoder med sterkt redusert synsvidde, tåke og lokal fourensningspåvirkning ved sørøstlig lokalvind (Herøya) er det under 7 av episodene sannsynligvis også varierende grad av transport av forurensninger inn til området fra sektoren sørøst-sørvest. Dette er vurdert ut fra forløp av trajektorier og sulfatverdier på Birkenes. Episoden den 21.6. er noe uklar, da sulfatverdier på Birkenes er svært høy av samme størrelse som verdiene på Ås, i Porsgrunn og i Skien, mens trajektoriene indikerer lufttransport fra nordvest.

Tabell 4.1: Episoder på Klyve med meteorologisk synsvidde mindre enn 1 km, i perioden 7.6-31.10.1979.*

Dato	kl	Sannsynlig årsak til nedsatt sikt	Vind, Herøya	% RF, Ås	SO ₄ døgnverdier Birknes Grenland		Trajektorier indikerer lufttransport fra
8.6	06	Tåke + noe forurensn.	Sørøst. vind ca 1.5 m/s	0.95	9	11	Sørøst
21.6	05-06	Tåke + sterk forurensning	Sørøst. vind ca 2.5 m/s	0.97	7	7	Nordvest
22.6	08	Tåke	Sørøst. vind ca 2.5 m/s	0.97	15	18	Sørøst
22.6	20-24	Tåke + forurens.	Sørøst. vind ca 1.5 m/s	0.97	15	18	Sørøst
18.7	07-09	Tåke	Sørøst. vind ca 3 m/s	0.97	1	2	Vest
27.7	23-24	Tåke + forurens.	Sørøst. vind som snur til nord ca kl 22, ca 1.5 m/s	0.96	1	9 ¹ 2 ²	Nordvest
29.7	15-16	Tåke + forurens.	Sørøst. vind ca 2 m/s	0.97	7	4	Sørvest
1.8	05-09	Forurensning (+ tåke?)	Sørøst. vind 2-4 m/s	-	3	5	Sørvest
2.8	05	-	Sørøst. vind ca 1 m/s	-	6	5	Sørvest
8.8	04-07	Tåke + forurens.	Sørøst. vind ca 3 m/s	0.97	6	8	Sør
9.8	04-06	Tåke + noe forurens.	Sørøst. vind ca 2 m/s	0.97	< 1	2	Vest
6.9	11-12	Forurensning	Sørøst. vind 1-3 m/s	0.78	13	14	Sørvest
25.9	08-11	Tåke kl 08-09, Forurens.påvirkn. kl 09-10	Lave vindstyrker komplisert vindbilde.	0.95+ 0.75	6	11	Sørvest
9.10	14-15	Tåke	Nordlig vind, ca 1 m/s	0.92- 0.84	-	16	Sørvest
11.10	08-10	Tåke	Nordlig vind, 4-6 m/s	0.93	5	16	Sør

* ekskl. 15.8-14.9 og 23-31.10

¹ Ås

² Porsgrunn og Skien

Tre tåkesituasjoner opptrådte under nordlig vind. Ved den ene av disse (27.7 kl 23-24) var det forurensningspåvirkning, med NO_2 -verdier på 35-40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ under episoden. I dette tilfelle var sannsynligvis forurensningen transportert nordover i området inntil vinden snudde ca kl 22, og bragte forurensningen tilbake over blant annet Klyve-området. Samtidig ble det dannet tåke da temperaturen falt utover natten.

Foruten de vanlige disepisodene ved sørlig vind, opptrådte det en rekke tilfeller, spesielt i oktober, med økte verdier av b_{sp} , NO og NO_2 ved nordlig vind. Flere av disse episodene (2,3,4,12 og 24.oktober) opptrådte om morgenen/formiddagen, ved vedvarende nordlig vind. NO- og NO_2 -verdiene økte gjerne fra 5-10 til 20-30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, mens b_{sp} -verdien økte i omtrent samme forhold, når det ikke var tåke tilstede. b_{sp} lå under disse episodene aldri over 1.0 [km^{-1}] bortsett fra når det var tåke. Disse enkelt-tilfeller er vanskelig å forklare ut fra det en vet om kilder i området.

De lavere toppene i figur 4.1, innen b_{sp} -området ca 0.5-3.9 [km^{-1}], skyldtes varierende grader av industridis-påvirkning. Disse topper svarer til meteorologisk synsvidde innen området på ca 1-8 km.

Også en del av disse toppene opptrer i perioder da sulfatverdiene på Birkenes indikerer langtransport av forurensninger. Periodene med sannsynlig langtransport er avmerket på figuren.

En vil vente at lokal industridis-påvirkning på Klyve i mange tilfeller vil opptre samtidig med at langtransport av forurensninger påvirker området, fordi både lokale hovedkilder og kilder til langtransporten påvirker Klyve ved sørlige vinder. I slike tilfeller vil det være en betydelig mengde hygroskopiske sulfatpartikler (sannsynligvis hovedsakelig ammoniumsulfat) tilstede i den atmosfæren som de lokale gass- og partikkelemisjoner slippes ut i.

Frekvensfordelingen av timesmidlete b_{sp} -registreringer er vist i tabell 4.2. Hele perioden er delt i to, med og uten oppvarming av lufta i nefelometerinntaket. Det er beregnet fordelinger for alle data, og for situasjoner uten tåke. En må være klar over at i det siste tilfelle utelukkes perioder med forurensningspåvirkning som faller sammen med tåke.

Intervall		Ikke oppvarming		Oppvarming	
b_{sp} km^{-1}	met.sikt km	Alle data	Ekskl. tåke (RF < 0.90)	Alle data	Ekskl.tåke (RF < 0.90)
0.0-0.1	>39	34.2	} 98.3	48.1	} 98.6
0.1-0.2	20-39	21.5			
0.2-0.5	7.4-20	24.1			
0.5-0.7	5.6-7.4	5.4			
0.7-1.0	3.9-5.6	5.7	} 1.3	1.8	} 0.8
1.0-1.5	2.6-3.9	3.7			
1.5-2.0	2 -2.6	2.6	0.06	0.9	0.3
2.0-3.0	1.3-2	1.4	0.3	0.1	0.25
>3.0	<1.3	1.4		0.25	0.3

Tabell 4.2: Frekvensfordeling av timesmidlete b_{sp} -registreringer, Klyve, 7.6-31.10.1979.

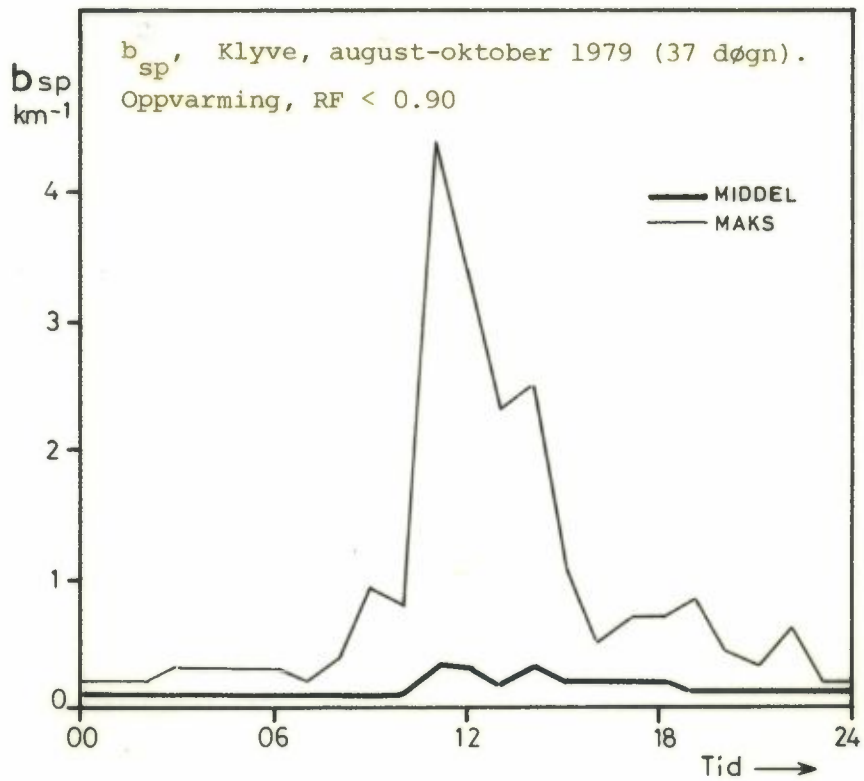
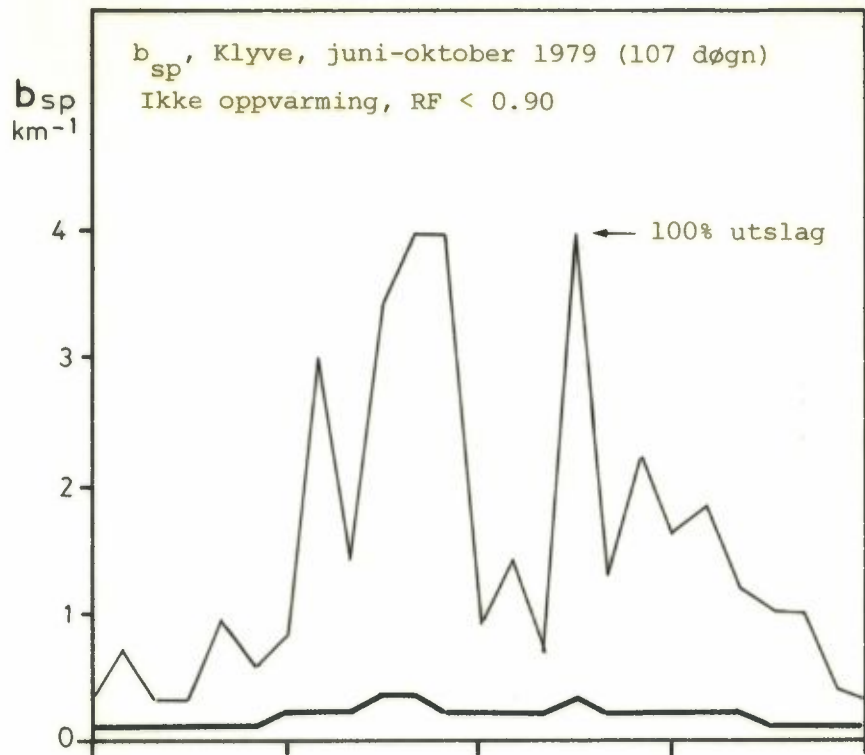
Kriteriet for ekskludering er $RF_{\text{AS}} > 0.90$. Kolonnen "meteorologisk sikt" er estimert ut fra ligningen $V = 3.9/b_{sp}$, ved bruk av punkt-målingen av b_{sp} på Klyve. Den indikerte synsvidden er ikke nødvendigvis representativ for reell synsvidde, når V er lengre enn et par kilometer, fordi sammenhengen forutsetter jevn fordeling av dis over hele synsvidden. I periodene med oppvarming kan ikke b_{sp} -dataene benyttes til å estimere meteorologisk synsvidde.

I mer enn 91% av tiden var meteorologisk synsvidde på målestedet lengre enn ca 4 km. Med tåke ekskludert, var det i mere enn 98% av tiden bedre synsvidde enn 4 km. I ca 1.7% av tiden uten tåke (27 timer av 1594 timer), ble synsvidden på Klyve redusert til mindre enn ca 4 km på grunn av utelukkende forurensningsdis. Den ble redusert til mindre enn ca 2 km i ca 0.4% av tiden på grunn av forurensningsdis, dvs. i ca 6.5 timer i løpet av 1594 timer uten tåke. I tillegg har man da et betydelig antall episoder da forurensningsdis og tåke opptrer samtidig.

En kan ikke da skille mellom virkningen av tåke og forurensning. Forurensningen vil kunne føre til en forsterkning av tåkedannelsen på grunn av det store antall hygroskopiske kondensasjonskjerner som forurensningen inneholder.

Midlere fordeling samt maksimalverdier av b_{sp} over døgnet er vist i figur 4.2, når tåkesituasjoner er ekskludert ($RF < 0.90$).

Figurene viser overvekt av høye b_{sp} -verdier på formiddagen, noe som utvilsomt skyldes økt disdannelse under land-sjøbris-situasjoner. Det er også en del høye verdier på ettermiddagen. Disse er sannsynligvis assosiert med direkte forurensningspåvirkning ved vedvarende sørøstlig vind.



Figur 4.2: Døgnfordelinger av b_{sp} for Klyve, juni-oktober 1979. tåkesituasjoner ekskludert.

4.2 Spredningskoeffisient (b_{sp}) og relativ fuktighet

b_{sp} øker (synsvidden avtar) med økende relativ fuktighet. Dette gjelder generelt i luft som inneholder små partikler, og spesielt når partiklene er hygroskopiske.

Figur 4.3 viser et plott av samhørende verdier av b_{sp} (målt på Klyve) og relativ fuktighet (målt på Ås), når det ikke er tydelig industripåvirkning på målestedet (kriteria for industripåvirkning: $\text{NO}_2 > 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$). En ser at b_{sp} øker jevnt med relativ fuktighet. Økningen blir svært utpreget ved fuktigheter større enn 90-95% (målt), som må antas å representere tåkesituasjoner. Det er også enkelte forhøyde verdier ved lavere fuktigheter.

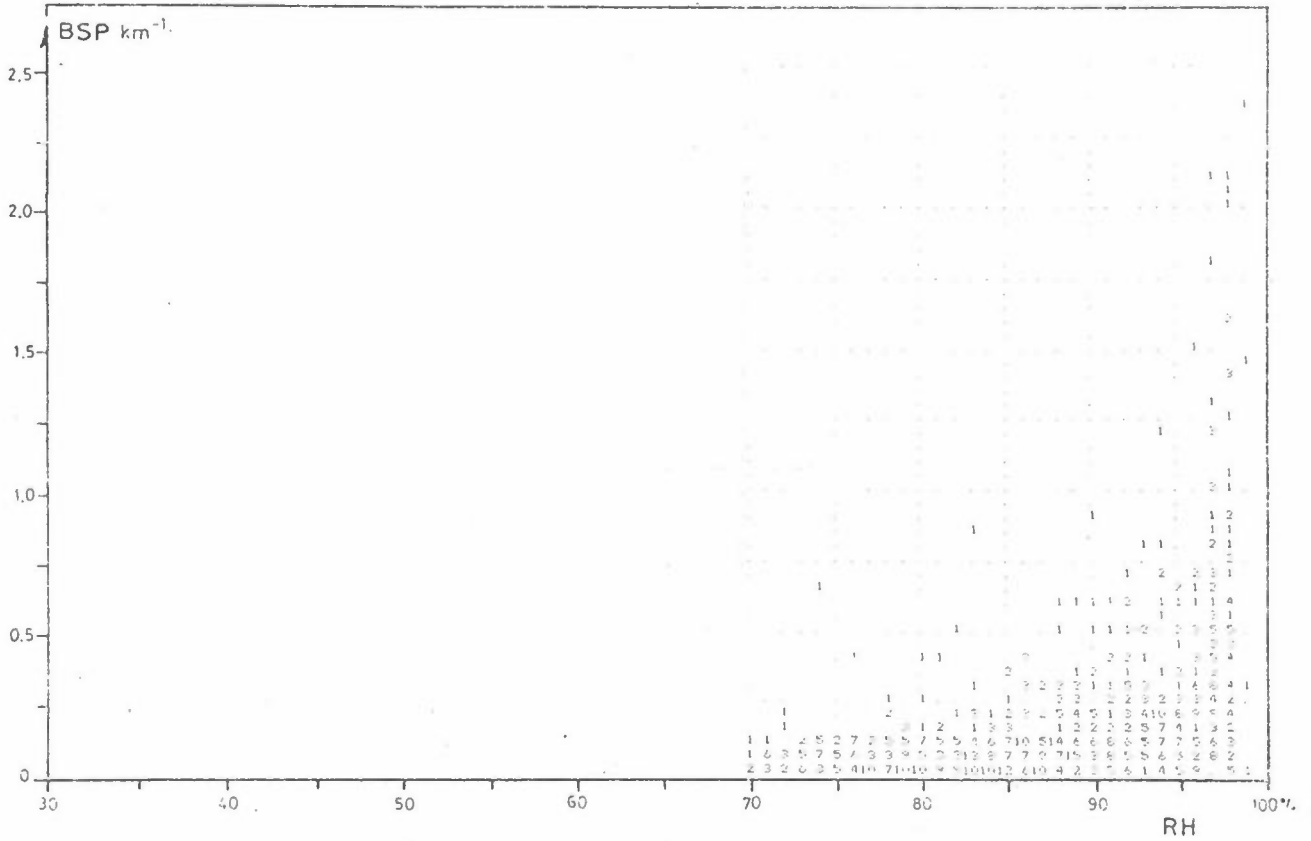
Dataene antyder at en viss mengde av hygroskopiske partikler ofte er tilstede i lufta over Klyve, selv uten tydelig industripåvirkning. Disse kommer dels fra utslippet i området, dels fra forurensninger brakt inn i området.

I figur 4.4 har en plottet b_{sp} mot fuktighet for de tilfeller der det er tydelig industripåvirkning. Kriteria for utvelgelse av data var $\text{NO}_2 > 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$, vindretning (Herøya) mellom 90° og 220° og vindstyrke (Herøya) mellom 2 og 4 m/s. Målestokken er forskjellig på de to plottene. En ser at b_{sp} som ventet er betydelig høyere her. Også her trer tåkesituasjonene tydelig fram. På figuren er angitt delikvesens-punktene for noen av de hygroskopiske salter som kan tenkes å være tilstede i lufta i Grenland.

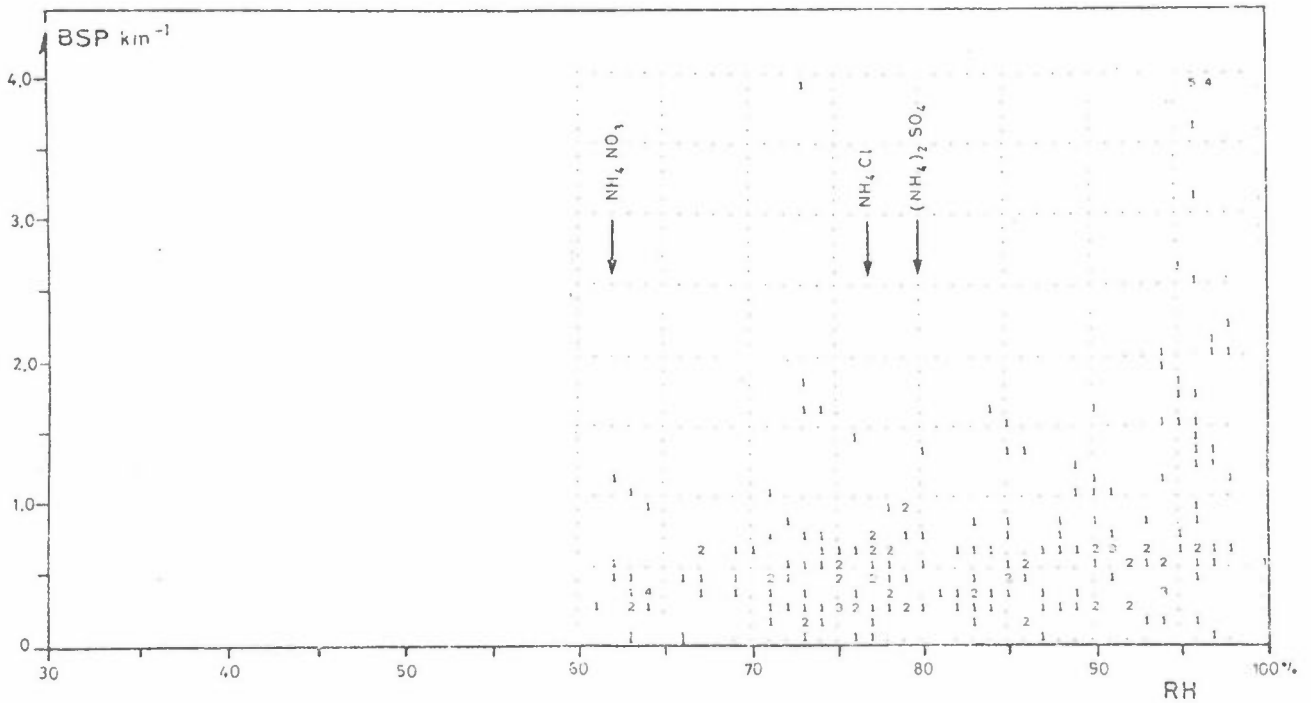
Figuren illustrerer effekten på synsvidden av partiklenes vannopptak. Den nedsatte synsvidden skyldes dels opptak av vann på partiklene, dels økt reaksjonshastighet for gass-til-partikkel-fase ved økt fuktighet. Figur 4.5 antyder dette. Denne figuren representerer de periodene da det var oppvarming i luftinntaket til nefelometeret, det vil si at b_{sp} -verdiene her er for tørkete

partikler. Øverst i figuren er plottet relasjonen når $\text{NO}_2 < 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$, dvs. ingen tydelig industripåvirkning. Nederst er plottet relasjonen når $\text{NO}_2 > 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$, dvs. med industripåvirkning.

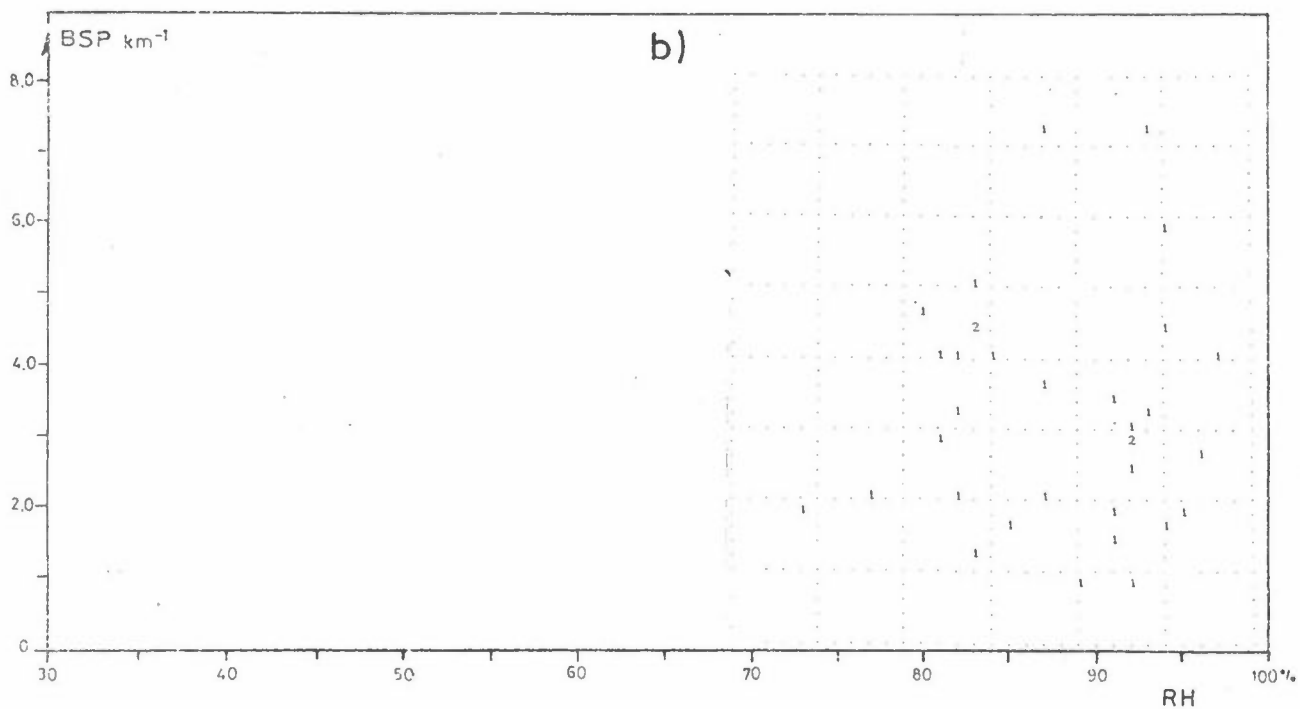
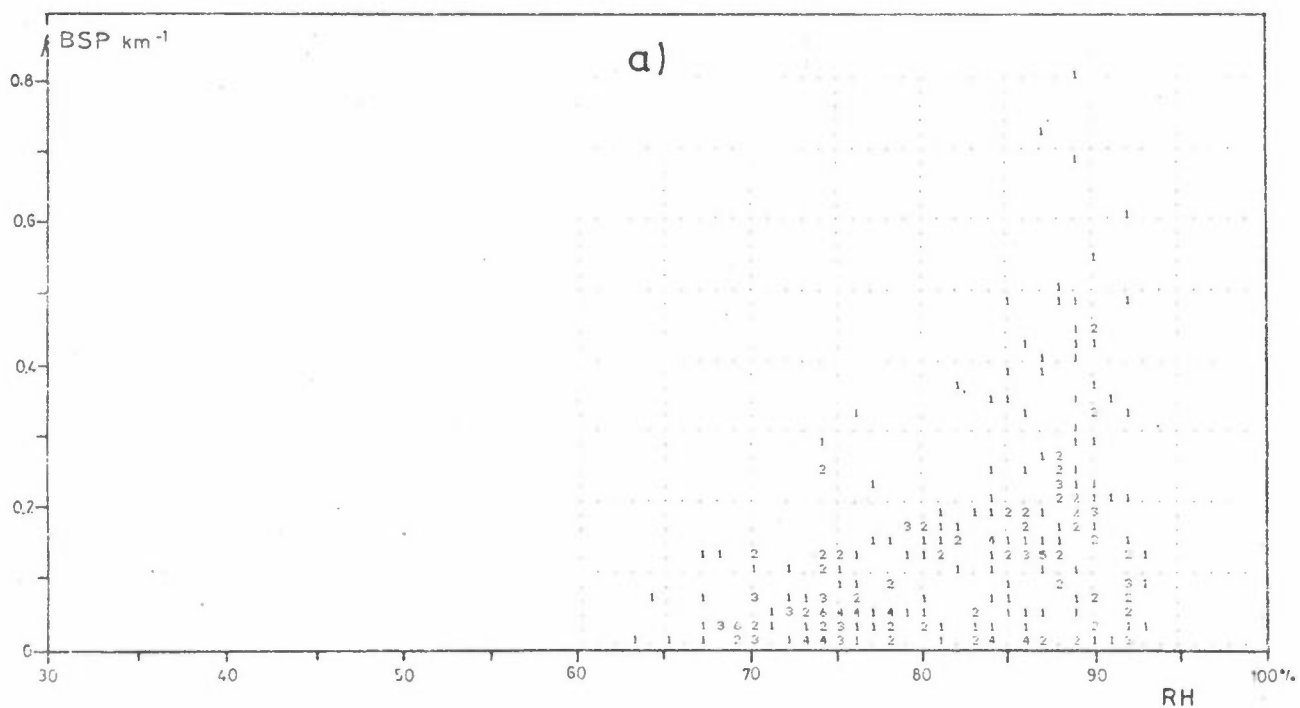
På disse plottene trer ikke tåkesituasjonene spesielt fram, fordi partiklene tørkes. b_{sp} øker imidlertid også her med økende fuktighet, både med og uten industripåvirkning. Det faktum at b_{sp} for oppvarmet luft med industripåvirkning, øker med relativ fuktighet, kan forklares ved at den relative fuktighet påvirker gass-til-partikkelfase reaksjonshastighet. b_{sp} -verdiene her ligger gjennomgående vesentlig lavere enn i figurene 4.3 og 4.4, som representerer perioder da det ikke var oppvarming i nefelometret, det vil si, partiklene var i sin "luft-tilstand" også i det optiske kammeret i instrumentet.



Figur 4.3: Samtidige observasjoner på Klyve av b_{sp} (ikke oppvarming) og relativ fuktighet, når det ikke er betydelig industripåvirkning på målestedet ($NO_2 < 20 \mu g/m^3$).



Figur 4.4: Samtidige observasjoner på Klyve av b_{sp} (ikke oppvarming) og relativ fuktighet ved industripåvirkning ($NO_2 > 20 \mu g/m^3$). Delikvesens-punkter for enkelte salter er angitt.



Figur 4.5: Samtidige observasjoner på Klyve av b_{sp} (oppvarming) og relativ fuktighet uten industripåvirkning (a) og med industripåvirkning (b).

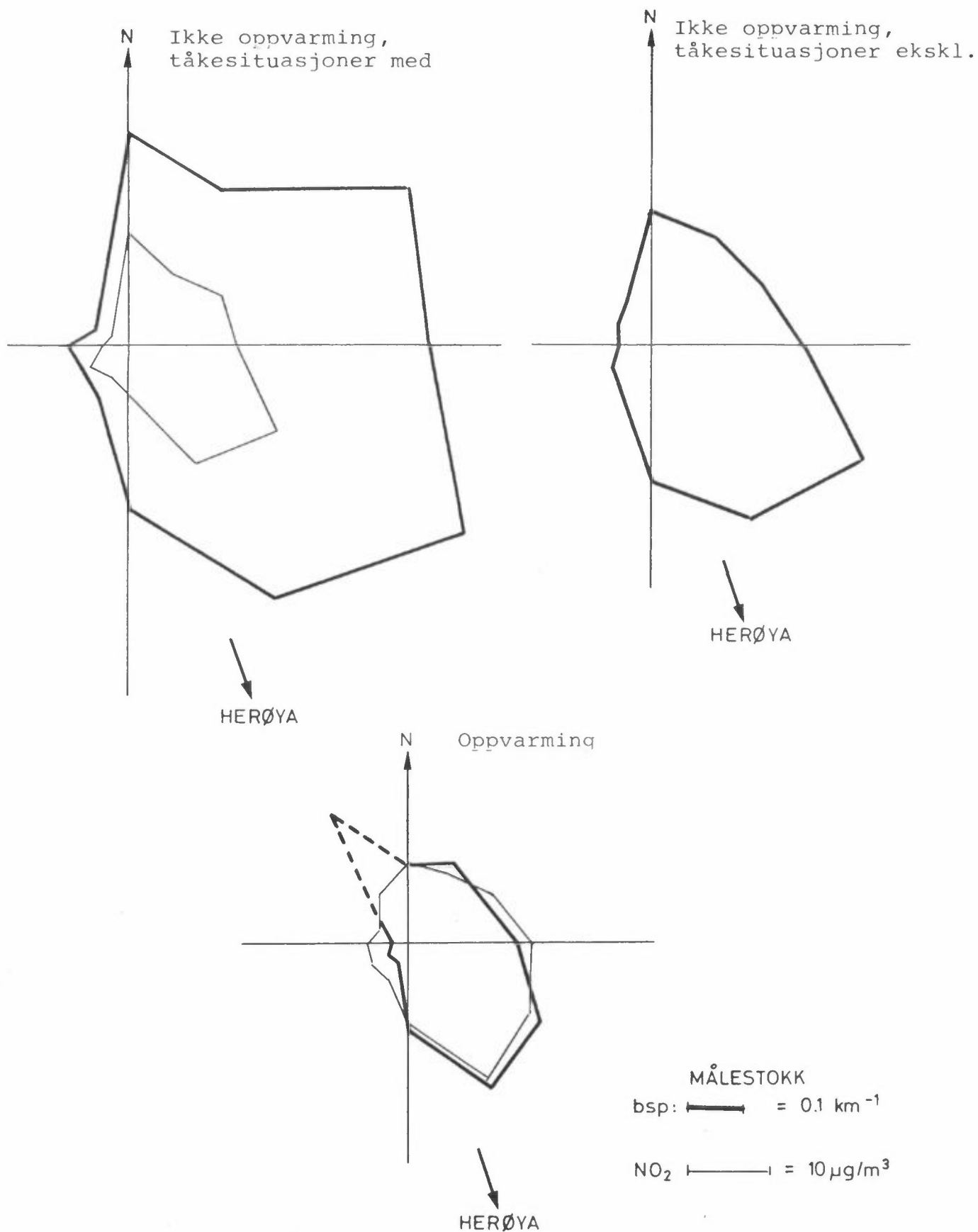
4.3 Disbelastningen på Klyve som funksjon av vindforhold

Figur 4.6 viser midlere b_{sp} - og NO_2 -konsentrasjoner på Klyve for ulike vindretninger. Vinddata er tatt fra Herøya, fordi det ikke ble foretatt vindmålinger på Klyve. I figuren er det skilt mellom perioder med og uten oppvarming av inntakslufta til nefelometret. For "ikke-oppvarmingsperioden" er statistikken beregnet med tåkesituasjoner inkludert og ekskludert. Kriteriet for å ekskludere tåkesituasjoner var $RF > 0.90$.

Uten oppvarming var det høy b_{sp} -belastning i hele sektoren mellom nordøst og sørøst. Eksklusive tåkesituasjoner får man en b_{sp} -belastning som mer entydig peker ut sektoren mellom øst og sør. Denne belastningen er svært lik NO_2 -belastningen.

Med oppvarming er b_{sp} -belastningen mindre i de fleste retninger, enn den er uten oppvarming i overensstemmelse med at oppvarmingen fører til at partiklene mister sitt vanninnhold og blir mindre. Også her er det stor likhet mellom belastningsrosene for b_{sp} og NO_2 .

Ved vurderingen av figurene er det nødvendig å merke seg at vinddataene er fra Herøya, mens b_{sp} - og NO_2 -dataene er fra Klyve. Ved vinder fra øst og sørøst skjer det ofte en vind-dreining mot nord fra Herøya til Klyve (2).



Figur 4.6: b_{sp} - og NO_2 -belastning som funksjon av vindretning, Klyve, juni-oktober 1979.

4.4 Observasjon og måling av synsvidde

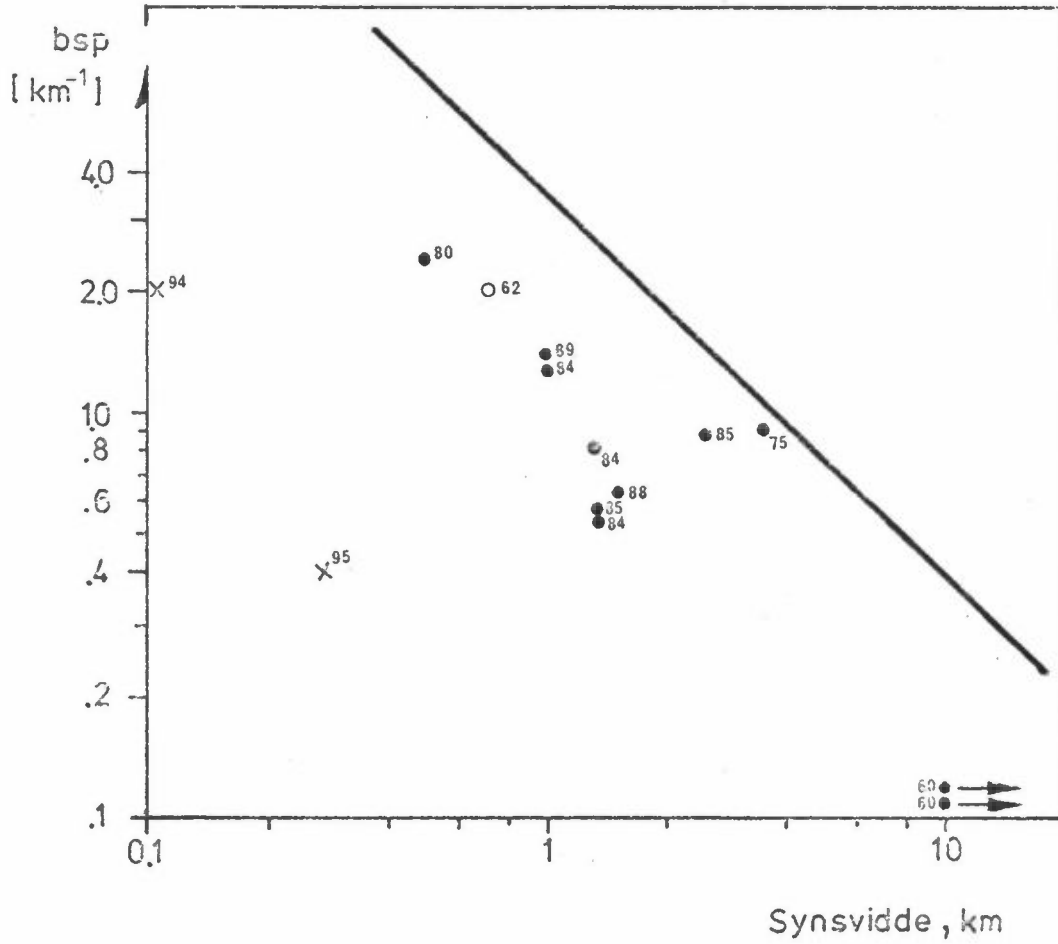
I løpet av de periodene da prøver ble kjørt på Klyve, var forholdene for synsvidde-observasjoner i området ikke gunstige. I flere tilfeller var det tåke, i andre tilfeller såpass god sikt at nøyaktig synsvidde-observasjon ikke var mulig.

I løpet av måleperioden ble det gjort én synsvidde-observasjon som kan egne seg for sammenligning med den synsvidde som b_{sp}^{-1} måling gir. Observasjonen ble gjort den 23. august, ca. kl. 11. Det var da dis i området, og relativ fuktighet var 62% på Ås. Nefelometret ble kjørt med oppvarming i luftinntaket.

Observert synsvidde ble angitt til 0.5-1 km. b_{sp}^{-1} -verdien hadde 1-times middelerdi (1030-1130) på 1.1 km^{-1} , mens middelerdien for tiden 1045-1100 var ca 2.0 km^{-1} . En peakverdi på 2.4 km^{-1} opptrådte ca kl 1050.

Middelerdien for 1045-1100 er plottet inn ved observert synsvidde 0.75 km i figur 4.7, hvor synsvidde-observasjoner foretatt på Ås vinteren 1978-79 (1) også er plottet inn.

Den observerte synsvidden tilsvarer en b_{sp}^{-1} - verdi på ca. 5.2 km^{-1} , mens det er målt i nærheten av 2.0 km^{-1} . Forskjellen her skyldes hovedsakelig oppvarmingen i nefelometret, som fjerner vanninnholdet i partiklene.



Figur 4.7: Samhørende observasjoner av synsvidde og måling av b_{sp} , Grenland 1978/79. (Tallene ved punktene i figuren angir relativ fuktighet. Linjen representerer den teoretiske sammenheng $V = 3.9/b_{sp}$).

○ → Klyve 6.9.79.

● x → Ås november-januar 1978/79.

5 DIS-AEROSOLENS KJEMISKE SAMMENSETNING PÅ KLYVE

I løpet av perioden fra 13.juni til 10.oktober ble det i 19 korte perioder foretatt omfattende prøvetaking av luftens gass- og partikkelsammensetning, som beskrevet i kapittel 2. Disse periodene varierte i lengde mellom ca. 2 timer og ca. 15 timer. De fleste prøver ble kjørt i perioder med forurensningspåvirkning på Klyve. Prøveperiodene er angitt i figur 4.1. I tabell 1 i vedlegget er angitt meteorologiske forhold på lokalskala og stor-skala, spesielle forhold ved utslippet i Grenland, samt forurensningsverdier på Klyve og på Birkenes under hver av prøveperiodene.

5.1 Måleresultater

I tabell 2 i vedlegget er angitt partikkel- og gasskonsentrasjoner på Klyve for hver prøveperiode. Også b_{sp} -verdien på Klyve, samt temperatur og relativ fuktighet på Ås, er angitt.

Verdiene for partikkelkonsentrasjoner er gitt både for to-filter-prøvetakeren og for Sierra-prøvetakeren. Det viste seg ved analysen at de fleste av filtrene fra Sierra prøvetakeren sannsynligvis mistet vesentlige deler av sitt innhold av ammonium og klorid, og til en viss grad nitrat, fordi filtrene ikke var lagret i tette plastposer. Filtrene fra to-filtermetoden var lagret i tette plastposer, og viste ikke tegn på tap av stoff. Av denne grunn vil en i den følgende vurdering vesentlig benytte verdiene for H^+ , ammonium, sulfat, klorid og nitrat fra to-filtermetoden. Magnesium, kalsium og natrium ble analysert bare på Sierrafiltrene. En regner ikke med tap av disse ionene fra filtret.

Det er heller ikke sannsynlig at sulfat er tapt fra noen av filtrene under prøvetaking og lagring. Tabell 3 i vedlegget viser sammenhørende sulfatverdier fra de tre prøvetakerne Sierra, to-filter og EK.

Sammenlignbare middelveidier for sulfat var følgende ($\mu\text{g}/\text{m}^3$):

Store partikler		Små partikler		Sum		
Sierra	To-filter	Sierra	To-filter	Sierra	To-filter	EK
0.40	0.22	3.3	1.5	3.7	1.7	2.4

Sierra-prøvetakeren ga altså ca dobbelt så høye sulfatverdier som to-filtermetoden. Dette gjelder både store og små partikler. Et plott av samhørende enkeltverdier viser en svært god korrelasjon, med liten spredning langs en rett linje med den vinkelkoeffisient som gis av middelveidien. De to prøvetakerne har litt ulike partikkel-"cut-off"-karakteristikker, uten at det på noen måte forklarer forskjellen.

EK-prøvetakeren, som har bare ett trinn, gir en midlere sulfatverdi et sted mellom de to andre prøvetakerne.

En kan bare konstatere denne forskjell mellom prøvetakerne. Det ligger nær å tro at forskjellen på nær en faktor 2.0 mellom Sierra- og to-filtermetoden kan skyldes feil i luftstrømmåling eller analyse. En har imidlertid ikke kunnet påvise en konkret feil som er gjort. Indisier tyder imidlertid på at alle analyseresultater fra to-filtermetoden ligger en faktor på ca 2.0 for lavt.

Flere av prøvene ble tatt i perioder med transport av forurensninger inne i området, hovedsakelig fra kildeområder i England og på kontinentet. Dette kan vurderes ut fra tabell 4 i vedlegget, som gir sulfat-verdier fra de tre faste stasjonene i Grenland (Ås, Porsgrunn, Skien) og fra Birkenes for de døgn da prøvetaking ble foretatt på Klyve.

5.2 Ionebalanse

Tabell 5 i vedlegget gir ionemengdene i $\mu\text{ekv}/\text{m}^3$ for hver prøve, basert på analysene av H^+ , ammonium, sulfat, klorid og nitrat, fra to-filtermetoden, med magnesium-, kalsium- og natriumverdier fra Sierrafiltrene. Middelveidene for 14 prøver er gjengitt i tabell 5.1.

Summen av de fem ioner som er analysert fra to-filter-metoden ga et overskudd av negative ioner på i middel ca. 10%. På enkelt-prøver kunne ionesummen avvike fra balanse vesentlig mer enn dette. Analysene av magnesium, kalsium og natrium på Sierra-filtrene indikerer at det er mer enn tilstrekkelig av disse ioner til å dekke underskuddet, og sannsynligvis til i middel gi et visst overskudd av positive ioner.

Et indisium som tyder på at verdiene fra to-filtermetoden ligger en faktor 2 for lavt, er at om ekvivalentmengden fra to-filtermetoden fordobles, blir det nær ionebalanse (ca 10% overskudd av positive ioner) mellom disse og Mg-, Ca- og Na-verdiene for Sierrafiltrene.

5.3 Hovedkomponenter på partikler

Det framgår av tabell 5.1 at på ekvivalentbasis var ammonium og klorid de viktigste ioner i disen på Klyve i sommerperioden. Ekvivalentmengdene av H^+ , sulfat og nitrat var omtrent like store, og ca. halvparten av mengden ammonium og klorid hver for seg.

I middel var det følgende relasjon mellom ekvivalentmengdene i forhold til magnesium:



1 : 1.1 : 1.6 : 2.9 : 5.4 : 2.4 : 4.3 : 2.5

Vektmessig er klorid og nitrat de største komponentene i middel. Det er anslagsvis 50% mere av hver av disse enn av ammonium og sulfat. De øvrige ioner blir mer ubetydelige på vektbasis enn på ekvivalentbasis. Dette framgår av tabell 5.1.

Tabell 5.1: Ekvivalentmengder ($\mu\text{ekv}/\text{m}^3$) og vekt ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) av ioner på partikler, 14 prøver fra Klyve, juli-oktober 1979.

To-filter prøvetaker								Sierra prøvetaker				
	H^+	NH_4^+	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	$\Sigma+$	$\Sigma-$	Avvik abs. %	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	$\Sigma+$
$\mu\text{ekv}/\text{m}^3$	0.114	0.215	0.095	0.171	0.100	0.329	0.366	-0.037 -10	0.040	0.042	0.062	0.144
$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.1	3.9	4.6	6.0	6.2				0.5	0.8	1.4	

Værforholdene på lokalskala og storskala var ulike for de ulike prøver, som framstilt i tabell 1 i vedlegget. Prøvene ble ofte tatt under passasje av sjøbrisfronten forbi Klyve i land-sjø-bris-situasjoner. Disse prøvene ble tatt i løpet av 2-4 timer fra passasje av fronten, og vil derfor ikke bare representere

fronten, men også i noen grad de etterfølgende luftmasser. Slike rene land-sjøbris-situasjoner er representert i prøvene 1, 6, 7, 9 og 11, som alle hadde varighet kortere enn ca. 4 timer. Det var et visst innslag av langtransportert forurensning i prøvene 1, 7, 9 og 11. Tabell 5.2 viser midlere vekt- og ekvivalent-sammensetning av ioner i disse fem sjøbrisfront-prøvene. Vekt-messig er klorid og nitrat de viktigste ionene, ekvivalentmessig er ammonium og klorid de største komponenter.

En del prøver ble også tatt med vedvarende sørøstlig vind, da en må anta en varierende grad av direkte påvirkning på Klyve fra Herøya. Prøvene 2, 4, 5, 13 og 18 representerer slike forhold. Det var et visst langtransportbidrag i prøvene 2, 13 og 18. Tabell 5.2 viser at også under sørøstlig vind er klorid og nitrat vekt-messig de største komponenter, mens ammonium og klorid er de viktigste på ekvivalentbasis.

Lokale spredningsforhold, representert ved vindhastigheten og temperaturgradienten på Ås, var i middel nokså like for de to grupper av prøver. Tabell 5.2 viser at også NO_2 -konsentrasjonen på Klyve i middel var svært lik for de to grupper av prøver. De kontinuerlige registreringene viser dog at NO_2 -konsentrasjonen i sjøbrisfronten ofte er vesentlig høyere enn under direkte påvirkning ved vedvarende sørøstlig vind. Land-sjøbrisprøvene dekker imidlertid som nevnt flere timer, slik at NO_2 -nivået i fronten midles sammen med lavere NO_2 -nivåer etter at fronten har passert, og gir derved de lavere-enn-ventet NO_2 -nivåene for "sjøbris-front" i tabell 5.2.

Likevel er det vesentlig forhøyde konsentrasjoner av ammonium, sulfat, klorid og nitrat i de periodene som sjøbrisfront-prøvene dekker, enn under direkte påvirkning ved vedvarende sørøstlig vind. Relativt sett er det ammonium, sulfat og klorid som øker mest.

Tabell 5.2: Midlere ionesammensetning i disen på Klyve i sjøbris-~~bris-~~fronten og ved sørøstlig vind om sommeren.

	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	H ⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂
<u>µg/m³</u>									
Sjøbrisfront (pr. 1,6,7,9,11)	0.6	1.1	-	0.16 ¹	4.6	4.1	7.5	7.0	24
Sørøst-vind (pr. 2,4,5,13,18)	0.3	0.7	1.3	0.13	1.9	2.4	4.4	4.4	21
<u>µekv/m³</u>									
Sjøbrisfront	0.025 ¹	0.028	-	0.16 ¹	0.25	0.09	0.21	0.11	
Sørøstvind	0.02	0.03	0.06	0.13	0.11	0.05	0.12	0.07	

I middel var det følgende relasjon mellom ekvivalentmengdene i forhold til magnesium:

	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	H ⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
Sjøbris- front	1	: 1.1	: -	: 6.5	: 10	: 3.5	: 8.5	: 4.3
Sørøst- vind	1	: 1.5	: 3	: 7.5	: 5.5	: 2.5	: 6	: 3.5

5.4 Vannløselige ioners andel av samlet partikkelvekt

Tapet av stoff fra Sierra-filtrene under lagring gjør at de fleste prøvene er uegnet til å vurdere andelen av vannløselige ioner i forhold til totalvekten. Prøvene 2, 18 og 19 var imidlertid lagret i plast, og tapet fra disse filtrene må antas å være begrenset. Likeledes ble prøve 14 lagret i svært kort tid, og gir verdier av ammonium og klorid i bra overensstemmelse med to-filtermetoden. Prøvene 2, 14, 18 og 19 benyttes derfor her

til å vurdere mengden vannløselige ioner i forhold til totalvekten av partikler.

Tabell 5.3 viser at de syv vannløselige ioner utgjør i middel ca. 65% av vekten av partiklene, når denne er bestemt fra veiing av filtre som er kondisjonert før og etter prøvetaking ved en fuktighet på ca. 45%.

Tabell 5.3: Vannløselige ioners andel av total partikkelvekt for en del prøver tatt på Klyve, sommeren 1979.

Partikkel- fraksjon μm	Samlet partikkel- vekt, $\mu\text{g}/\text{m}^3$		NH ₄ ⁺ Mg ²⁺ Ca ²⁺ Na ⁺ SO ₄ ²⁻ Cl ⁻ NO ₃ ⁻ Sum									
	45%RF	0%RF	i prosent av vekten ved 45% RF									
2 <3	119	59	3.5	0.38	1.1	2.1	7.7	4.9	7.0	26.7		
18 <2.5	35	32	19.7	0.43	1.4	1.4	33.5	6.4	25.0	87.8		
19 <2.5	26	22	13.1	0.35	1.7	2.0	34.8	1.9	12.7	66.6		
14 <1.3	133	82	18.6	0.90	0.8	0.9	24.1	11.9	19.8	77.0		
Middelverdi			13.7	0.52	1.3	1.6	25.0	6.3	16.3	64.6		
			i prosent av vekten ved 0% RF									
2			7.0	0.76	2.1	4.2	15.4	9.8	14.0	53.3		
18			21.5	0.47	1.6	1.6	36.7	7.0	27.4	96.3		
19			15.5	0.41	2.0	2.4	41.2	2.2	15.0	78.7		
14			30.2	1.46	1.3	1.5	39.1	19.3	32.1	(125.0)		
Middelverdi			18.6	0.78	1.8	2.4	33.1	9.6	22.1	(86.3)		

Når kondisjoneringen skjer ved tilnærmet 0% fuktighet, utgjør ionesummen en vesentlig større del av totalvekten, i middel nær 90%. En del av variasjonene skyldes usikkerheter i analysene, spesielt veieanalysen, slik at en for prøve 14 får et tall godt over 100%.

Disse analysene sannsynliggjør at den overveiende delen av partiklene, minus sitt vanninnhold, i disen på Klyve består av

de analyserte vannløselige ioner. Vanninnholdet på filtret, med partikler, er ikke ubetydelig, ca. 25% av samlet differansevekt før og etter prøvetaking, veid ved 45% fuktighet. Det er ikke sikkert om dette vanninnholdet er representativt for vanninnholdet på partiklene, slik de foreligger i lufta.

Sulfat var den vektmessig viktigste komponent på disse prøver, i middel ca. 33% av "tørr" partikkelvekt. Nitrat utgjorde ca. 22%, ammonium ca. 19% og klorid ca. 10%.

5.5 Partiklenes størrelsesfordeling

Partiklene ble ved prøvetakingen delt i to fraksjoner. Tabell 6 i vedlegget viser for hver prøve andelen små partikler (bunnfilterfraksjonen) av de enkelte ioner. Bunnfilterfraksjonen tilsvarende for Sierra-metoden partikler mindre enn ca 1.4 μm (for noen prøver mindre enn ca 2.7 μm) og, for to-filter-metoden, partikler mindre enn ca 2.5 μm .

Middeltallene er gitt i tabell 5.4. Begge prøvetakerne gir i middel at ca 90% av sulfaten er på små partikler. Dette betyr at den alt overveiende del av sulfatpartiklene er mindre enn ca 1.5 μm , slik at ulik partikkel-cutoff på de to prøvetakerne ikke betyr mye for resultatet, så lenge cut-off ligger på ca 1.5 μm eller større.

Tallene for magnesium og kalsium, som også er stabile elementer i denne forbindelse, er tatt fra Sierra-prøvetakeren. I middel er ca 78% av magnesium og ca 63% av kalsium på bunnfiltret. De seks prøvene som er kjørt med cut-off på 2.7 μm gir nær samme resultat som de øvrige som er kjørt med cut-off på 1.4 μm .

Tallene for ammonium og klorid er tatt fra to-filter-metoden, der en regner med at det ikke har skjedd reaksjoner i særlig stor grad under lagringen. Mer enn 93% av ammonium og ca 87% av kloriden lå i middel på bunnfilterfraksjoner, dvs. partikler mindre enn ca 2.5 μm .

Til sammenligning inkluderer tabellen også tall for prøvetakingsperioden på Ås i desember-januar 1978/79. Cut-off-størrelsen under prøvetakingen på Ås var ca 1.3 μm .

En ser at bunnfilterandelen på Klyve relativt sett er større enn på Ås. Spesielt er forskjellen tydelig for magnesium og kalsium, og også for sulfat og nitrat. Dette kan bety at de vannløselige partikler i røykfanen på Ås om vinteren er større enn de er i røykfanen på Klyve om sommeren. En mulig forklaring på dette kan være den gjennomgående høyere relative fuktighet om vinteren.

Tabell 5.4: Partikkelandel (% vekt) på bunnfilter.

Prøvetaker	Andel små partikler (bunnfilterandelen)					
	Sierra			To-filter		
Komponent	Mg ²⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
Klyve, sommer	78	63	90	>93	87	89
Ås, vinter	25	23	72	91	-	54

5.6 Gassfasen i forhold til partikkelfasen

Tabell 5.5 gir middelkonsentrasjonen av partikkel- og gassfasene for de 14 prøvene det er referert til i seksjon 5.3. I tabellen er også inkludert tilsvarende tall fra prøvetakingen på Ås i desember-januar 1978/79.

Tabell 5.5: Midlere konsentrasjoner av gass- og partikkel-fasen av ulike komponenter, Grenland 1978/79.

	SO ₂ , SO ₄ ²⁻ S	NH ₃ , NH ₄ ⁺ N	HCl, Cl ⁻ Cl	HNO ₃ , NO ₃ ⁻ N	NO ₂ N
<u>Klyve 1979</u>					
Partikkelfase	3.1	6.1	12.0	2.8	-
Gassfase	4.2	5.8	14.8	3.3	6.6
<u>Partikkelfase</u> totalt	0.42	0.51	0.45	0.46	-
<u>Ås 1978/79</u>					
Partikkelfase	9.8	9.3	16.2	0.6	-
Gassfase	6.5	-	-	-	13.1
<u>Partikkelfase</u> totalt	0.60	-	-	-	-

For alle gass-partikkel-systemer har i middel 40-50% av totalmengden av stoffet gått over i partikkelfasen, idet disen passerer over Klyve. For svovel og ammoniakk-N, gir forurensninger transportert inn i området et ikke ubetydelig bidrag til partikkelfasen (se seksjon 6). Overgangen fra gass- til partikkelfase i lokalutslippet vil derfor for disse stoffene være noe mindre enn tallene i tabellen antyder.

På Ås var det bare for svovel at både gass- og partikkelfasen ble målt. Her gir inn-transporterte forurensninger et ubetydelig bidrag. Vintermålingene på Ås ga altså en betydelig større SO₂-SO₄-overgang enn sommermålingene på Klyve.

Om man betrakter land-sjøbris- og sørøstvind-situasjoner hver for seg, viser dataene at det er noe større grad av overgang fra gass- til partikkelfase i land-sjøbris-prøvene enn i prøvene med direkte påvirkning ved sørøstvind.

5.7 Fotokjemisk aktivitet

De kontinuerlige registreringer av NO, NO₂, ozon og b_{sp} gir et visst grunnlag for å vurdere i hvilken grad det kan skje fotokjemisk aktivitet i sjøbrisfronten.

Ozonkonsentrasjonen varierer relativt mye over døgnet og fra dag til dag. Disse variasjoner skyldes overveiende at ozoninnholdet i lufta transportert inn i området varierer, samt at solstrålingen på dager med stråling over en viss intensitet fører til en utpreget døgnlig variasjon med maksimum på ettermiddagen. Dette er kjent fra tidligere undersøkelser av ozon på flere målesteder i Grenland (3).

Ved å studere forløpet av ozon, NO, NO₂ og b_{sp} når land-sjøbrisfronten passerer målestasjonen på Klyve, ser en variasjoner i ozonkonsentrasjonen som ikke kan forklares av annet enn lokal innflytelse. Oftest ser man en viss reduksjon av ozon-nivået i sjøbrisfronten som sannsynligvis skyldes reaksjon mellom NO og ozon.

I enkelte tilfeller ser man imidlertid en tendens til økt ozoninnhold når fronten passerer. Dette kan man se i følgende tilfeller: 28.6 kl 09, 6.7 kl 11-12, 13.7 kl 10, 14.7 kl 12-14, 28.7 kl 10, 20.8 kl 14-16 og 6.9 kl 11.

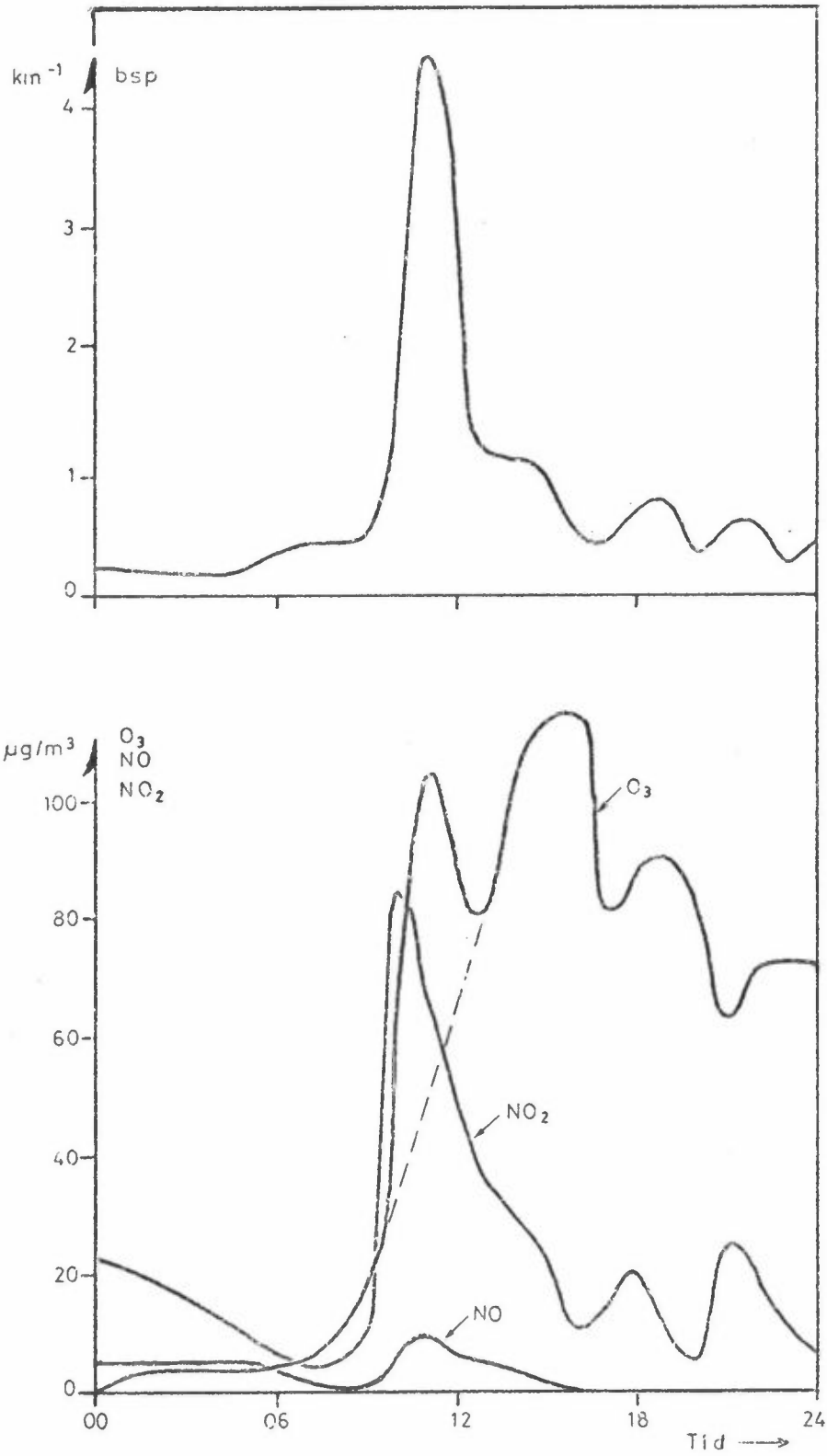
Det ligger en vanskelighet i at sjøbrisfronten ofttest passerer Klyve på den tiden av døgnet da ozonkonsentrasjonen øker mest drastisk på grunn av økningen i strålingsintensiteten. Det kan være vanskelig å skille mellom denne økning og en eventuell økning i tillegg til dette på grunn av fotokjemisk aktivitet i fronten. I de tilfeller som er nevnt synes det imidlertid som om man har en topp som er overlappet den naturlige ozonøkningen på formiddagen.

Ved to tilfeller har man notater fra observatøren (B. Tveita, SFT) som kan tyde på fotokjemisk aktivitet, idet det ble observert en "stram lukt" som av observatøren ble karakterisert som ozonlukt. Et av tilfellene skjedde den 6.9, da registreringen viste en ekstra ozon-topp. Figur 5.1 viser forløpet av ozon, NO, NO₂ og b_{sp} denne perioden.

Dette tilfellet viser en sjøbrisfront med høy konsentrasjon av NO₂ og ozon. NO₂-forløpet når maksimum ca 1.5t før ozon-maksimum. Ozonforløpet tyder på at ozonkonsentrasjonens topp i 11-tiden er høyere enn det en skulle vente ut fra en naturlig ozonøkning utover dagen (stiplet). Senere på dagen, ca kl 18 og ca kl 21 gir økningen i NO₂ en ozonreduksjon som er det mer normale. b_{sp} viser også en kraftig topp kl 11. Det er sannsynlig at den fotokjemiske aktivitet i dette tilfelle har ført til en økning av partikkeldannelsen. Sulfatinnholdet, prøve 14, fra 6.9 kl 10-19, var svært høyt, ca 30 µg/m³, mens innholdet i langtransportperioden den 6.9 var ca 12-15 µg/m³ på døgnbasis. Den overskytende sulfat, er dannet fra lokale utslipp. Dette representerer en vesentlig økt sulfatandel av totalt svovel enn det en finner i andre prøver. Sulfatinnholdet i denne prøven er også mye høyere i forhold til innholdet av klorid og nitrat enn det en finner i andre prøver. Dette tyder på at fotokjemisk aktivitet i denne episoden har gitt en økt overgang fra svoveldioksyd til sulfat.

Ozonlukt ble også observert under prøve 9 den 23.8 litt før kl 11. Registreringen viser en sterk b_{sp} - og NO₂-topp i denne perioden, mens ozon ikke viser en tilsvarende topp.

Denne kvantitative vurdering tyder på at fotokjemisk aktivitet kan være av betydning for partikkeldannelsen i land-sjøbrisfronten i enkelte tilfeller.



Figur 5.1: Forløp av b_{sp} , O_3 , NO og NO_2 på Klyve den 6.9.1979.

6 BETYDNINGEN AV FORURENSNINGER TRANSPORTERT INN I OMRÅDET

Graden av forurensning i luftmassene transportert inn i området kan vurderes på bakgrunn av luftmassetrajektorier, døgnverdier av sulfat på bakgrunnsstasjoner i området (Birkenes) samt døgnmiddelverdier av sulfat på stasjoner i Grenland (Ås, Porsgrunn, Skien).

Det viser seg at det relativt ofte synes å være inntransport av forurensninger til området fra sør og sørvest. Av de 19 omtalte prøveperiodene var det indikasjoner på varierende grad av inntransport i løpet av de døgn da prøvene 1,2,7,9,10,11,13,14, 15,16,17,18 og 19 ble tatt, dvs. under 13 av de 19 prøvene. Spesielt den 13.7, 1.8, 6.9, 8.10, 9.10 og 10.10 var innslaget av betydning, med døgnmiddelverdier av sulfat på 5-15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Foruten i disse prøveperiodene var det sannsynligvis inntransport av forurensninger også i en rekke andre perioder, som vist i figur 4.1.

De viktigste disfaktorer i disse inntransporterte forurensninger er sannsynligvis sulfat og ammonium. Sulfatanalysene fra Birkenes kan antyde sulfatnivået i Grenland fra langtransport. Det er ikke utført ammoniumanalyser på bakgrunnsstasjoner som kan brukes til å anslå ammonium-nivået i disse luftmasser, i de perioder det her dreier seg om.

Dette betyr at en del av den siktreduksjon en målte på Klyve som skyldtes sulfat (se tabell 7.1) skyldtes denne inntransporterte forurensning. På Klyve vil en i slike tilfeller ofte ha samtidig påvirkning fra lokale kilder og fra inntransporterte forurensninger. Samtidig viser det seg at det da ofte også er tåke. Imidlertid var det klorid og nitrat som var de viktigste disfaktorer på Klyve sommeren 1979, slik at bidraget fra langtransportert sulfat til den totale siktreduksjon da oftest var lite.

Betydningen av langtransportert sulfat kan heller ligge i at den medfører at det ofte foreligger relativt sett høye konsentrasjoner av hygroskopiske ammoniumsulfat-partikler i atmosfæren i Grenland som kan øke disdannelsen fra de lokale utslipp.

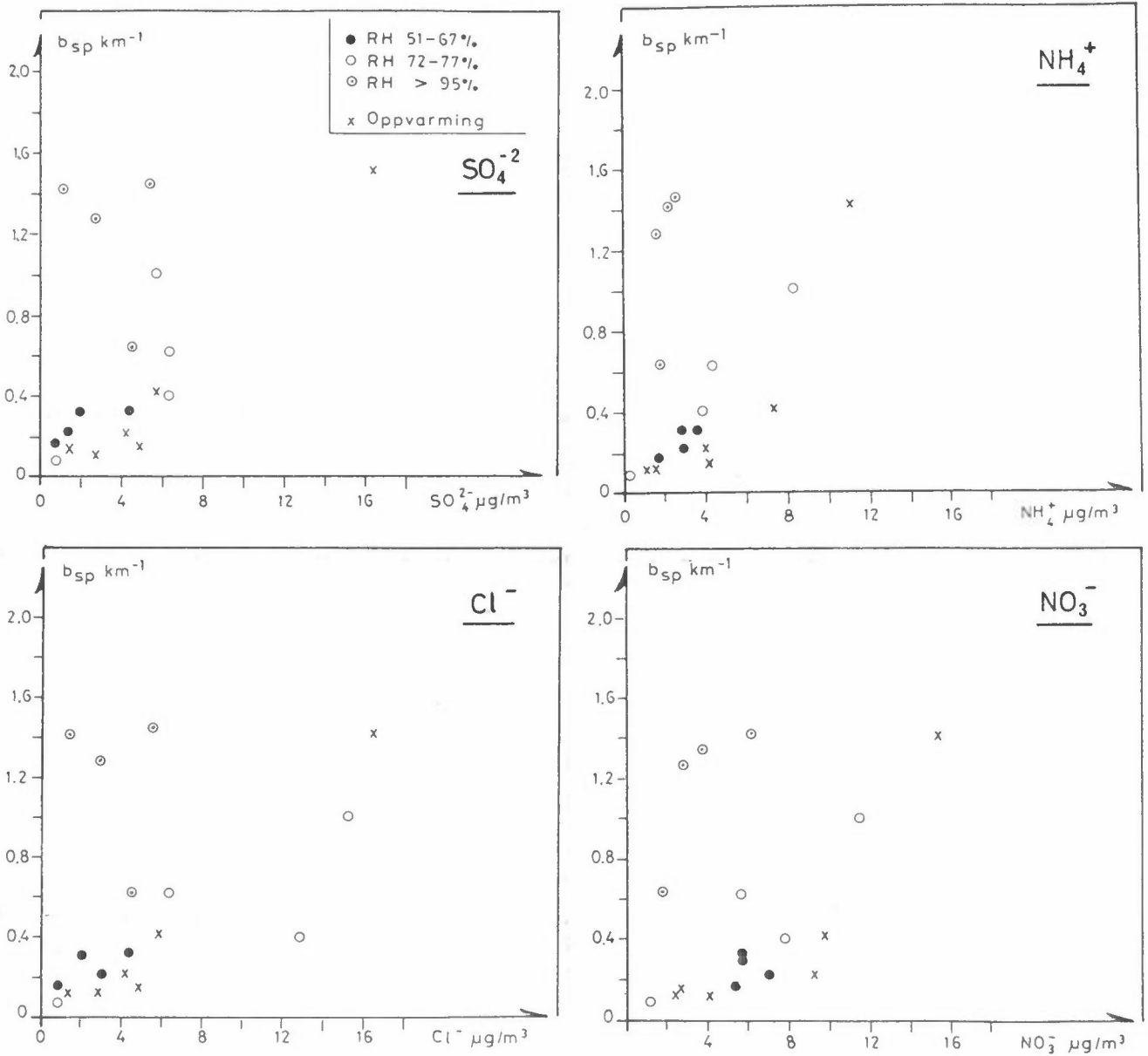
7 SAMMENHENG b_{sp} -VANNLØSELIGE IONER

Samhørende målinger av b_{sp} og innholdet av sulfat, ammonium, klorid og nitrat på trinn 2 fra to-filtermetoden er plottet i figur 7.1.

I figuren er det skilt mellom prøver tatt da inntaksluften til nefelometret var oppvarmet/ikke oppvarmet. Ved ikke oppvarmet inntaksluft er det skilt mellom ulike områder av relativ fuktighet. Uten oppvarming ser en at for ammonium og nitrat ligger verdiene for 72-77% RF på en steilere kurve enn verdiene for 51-67% RF. En ser ikke den samme tendens for sulfat og klorid. Tåkesituasjonene skiller seg klart ut for alle ionene. Den sterke dråpeveksten fører da til svært høye b_{sp} -verdier selv ved relativt lav ionekonsentrasjon.

For ammonium og nitrat stemmer dataene med at vannopptaket gir økt b_{sp} ved økende relativ fuktighet. Resultatene kan tyde på at dette ikke er tilfelle i samme grad for sulfat og klorid. b_{sp} er imidlertid et resultat av lysspredning som skyldes alle ioner. Det er derfor ikke nødvendigvis en entydig sammenheng mellom b_{sp} og hver av ionene, med mindre det er god sammenheng mellom mengden av de ulike ioner innbyrdes.

For å vurdere den kombinerte lysspredningseffekt for alle ionene, ble det ved vurderingen av dismålingene vinteren 78/79 (1) benyttet en relasjon satt opp av Garland (4) som forutsatte en additiv virkning av ionene på spredningskoeffisienten. Den relasjonen ga følgende uttrykk for summen av lysspredningen for ionene, b_{sp}^1 , under forutsetning av at all sulfat, klorid og nitrat foreligger som ammoniumsalter:



Figur 7.1: b_{sp} plottet mot verdien av ionene SO_4^{2-} , NH_4^+ , Cl^- og NO_3^- på trinn 2 ($d_p < 2.5 \mu\text{m}$) på to-filter-prøvetakeren. Klyve, juli-oktober 1979.

$$b_{sp}^1 = \frac{1}{a} \left(\frac{M_o}{M_1} SO_4 + \frac{2}{3} \frac{M_o}{M_2} Cl + \frac{2}{3} \frac{M_o}{M_3} NO_3 + \dots \right)$$

$$b_{sp}^1 = \frac{1}{a} (1.4 \cdot SO_4 + 2.55 Cl + 1.45 NO_3 + \dots)$$

M_0, M_1, M_2, M_3 er molvektene for henholdsvis $(NH_4)_2SO_4, SO_4, Cl$ og NO_3 . SO_4, Cl og NO_3 betegner vektkonsentrasjonen av ionene. a er kvotienten for $(NH_4)_2SO_4/b_{sp}$. Denne er teoretisk bestemt til å ligge i området 100-200 ($\mu g/m^3/km$) ved 70% relativ fuktighet (4). Ved et laboratorieforsøk er den bestemt til 97 (5).

Beregninger av b_{sp}^1 etter ligningen over for prøvene 1,2,3,4,5,6,7,8, 15, 16,18 og 19 (prøver uten oppvarming) gir bidrag til b_{sp}^1 fra de tre kationene som vist i tabell 7.1. Ionekonsentrasjonene er tatt fra to-filtermetoden og multiplisert med en faktor 2.0, ifølge den tidligere omtalte uoverensstemmelse med Sierra-prøvetakeren.

Tabell 7.1: Bidraget fra sulfat-, klorid- og nitrat-ioner til lysspredningen i industriidris på Klyve, basert på 12 prøver i tiden juli-oktober 1979. Resultatene fra Ås vinteren 1978/79 er også innkludert.

Bidrag til b_{sp}^1		$SO_4 + Cl + NO_3$	SO_4	Cl	NO_3
Klyve sommer	km^{-1}	$\frac{51.2}{a}$	$\frac{9.6}{a}$	$\frac{26.2}{a}$	$\frac{15.4}{a}$
	%	100	19	51	30
Ås vinter	%	100	54	41	5

Beregningene tyder på at klorid er den viktigste disfaktor på Klyve om sommeren, og utgjør nær halvparten av b_{sp}^1 . Nitrat gir også et betydelig bidrag, mens bidraget fra sulfat er av mindre betydning.

Dette er et resultat som skiller seg vesentlig fra det en fant ved målingene på Ås vinteren 78/79. En fant da at sulfat var den viktigste disfaktor, og utgjorde i middel ca 54% av b_{sp}^1 , mens klorid ga et bidrag på 41% og nitrat 5%.

Følgende forhold var forskjellige for de to periodene (Ås-vinter og Klyve-sommer):

- temperaturen
- relativ fuktighet (noe høyere om sommeren)
- målesteds plassering i forhold til kilder
 - avstand (i rom og tid)
 - høyde
- noe større svovelutslipp om vinteren
- endringer i andre hovedutslipp?

Disse forhold bør kunne forklare den reduserte sulfatdannelsen og økte nitratdannelsen om sommeren (Klyve) enn om vinteren (Ås). Tang (6) har foretatt en teoretisk beskrivelse av blant annet likevekten mellom ammoniumnitrat og vann i aerosolfasen og ammoniakk, salpetersyre og vann i gassfasen, ved en gitt temperatur, når det også er en viss svovelsyrekonsentrasjon i aerosolen. Beregningene viser at partialtrykk av salpetersyre og ammoniakk på noen få ppb er nok til å gi nitratkonsentrasjoner i aerosolen av den størrelsesorden en målte på Klyve. En videreføring av Tang's beregninger kan gi forståelse av den nevnte forskjellen mellom sommer- og vinterresultatene.

Relasjonen mellom målt b_{sp} og beregnet b_{sp}^1 på Klyve er vist i figur 7.2. I beregningen av b_{sp}^1 , er \underline{a} satt lik 200. Regresjonslinjen er trukket gjennom origo og tyngdepunktet for de 8 prøvene da det ikke var tåke. Korrelasjonskoeffisienten for sammenhengen er 0.81.

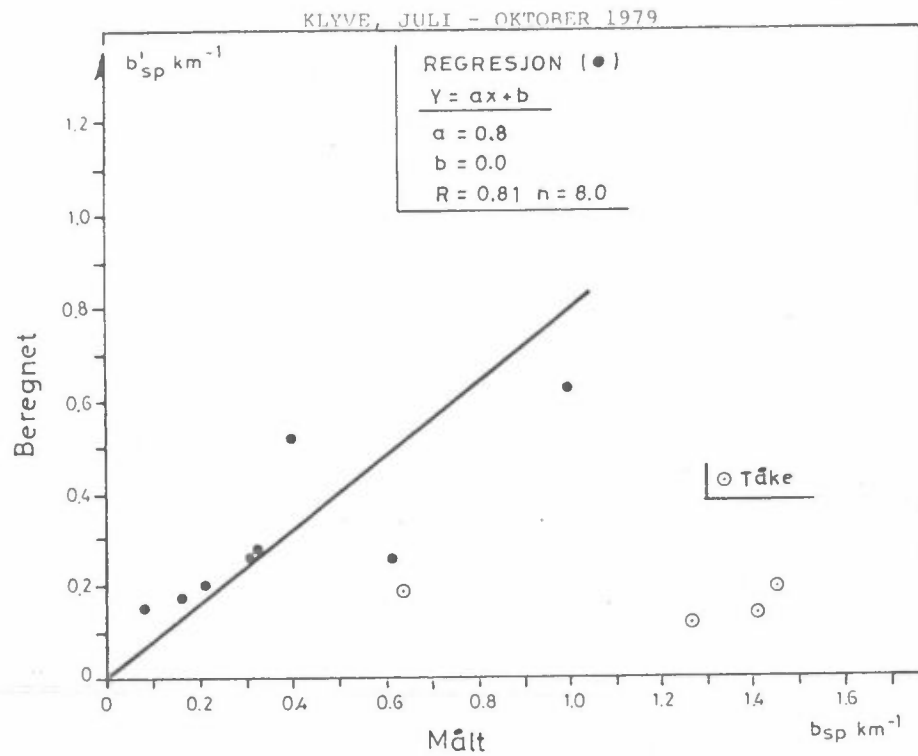
I middel er $b_{sp}^1 = 0.8 \cdot b_{sp}$, dvs at sulfat-, klorid- og nitrat-saltene bidro med 80% av målt lysspredning på Klyve.

Figur 7.3 viser en tilsvarende regresjon mellom målt b_{sp} og beregnet b_{sp}^1 for prøvene tatt på Ås under vinterforhold.

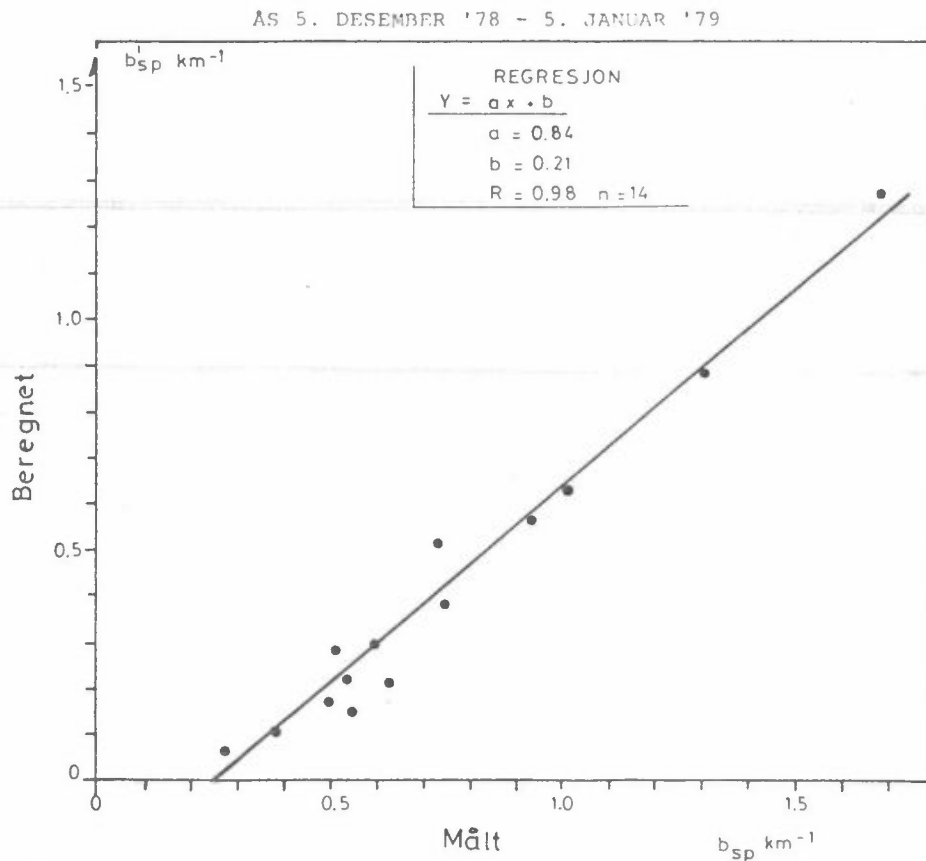
Også her er korrelasjonen god (koeffisient 0.98). Regresjonslinjen skjærer her b_{sp} -aksen ved ca 0.20 km^{-1} , som tilsvarer det utslaget nefelometret som ble benyttet på Ås viste som "bakgrunnsverdi". (Nefelometret benyttet på Klyve viste en bakgrunnsverdi nær null).

I middel er $b_{sp}^1 = 0.84 \cdot b_{sp} - 0.21$. Det medfører at ionene gjør rede for ca 84% av målt b_{sp} korrigert for bakgrunnsverdi.

Dette viser at både på Ås og på Klyve kan saltene av sulfat, klorid og nitrat, når de antas å være ammoniumsalter, gjøre rede for det meste av målt b_{sp} , dvs for det meste av siktreduksjonen.



Figur 7.2: Beregnet b'_{sp} mot målt b_{sp} for 12 prøver tatt på Klyve i tiden juli-oktober 1979.



Figur 7.3: Beregnet b'_{sp} mot målt b_{sp} for 13 prøver tatt på Ås i tiden 5. desember - 5. januar 1978/79.

8 SAMMENHENG UTSLIPP - KONSENTRASJONER I DISEN

Det er av interesse å undersøke i hvilken grad de målte konsentrasjoner i røykfanen av totalt (gass- og partikkelformig) svovel, ammoniakk, klor og nitrogenoksyder er i overensstemmelse med de kjente utslipp i området.

En vil ikke på nåværende tidspunkt foreta spredningsberegninger, men begrense seg til å se på forholdet mellom de ulike komponenter i utslipp og i disen og anta at sprednings- og avsetningsmønstret er det samme for de komponenter en betrakter.

Tabell 8.1 gir en oversikt over totalmengden (gass + små og store partikler) av magnesium, svovel, ammoniakk-N og klor som ble målt på Klyve om sommeren (middel av 14 prøver) og på Ås om vinteren (middel av 16 prøver).

Magnesiumkonsentrasjonen kan benyttes til å vurdere graden av forurensningspåvirkning. Mg-nivået var ca dobbelt så høyt på Ås i vinterperioden som på Klyve i sommerperioden. Denne forskjellen kan skyldes dårligere spredningsforhold om vinteren og kanskje i noen grad mindre endringer i utslippet.

Også totalkonsentrasjonen av svovel og ammonium var mer enn dobbelt så høy på Ås i vinterperioden som på Klyve i sommerperioden.

Forholdet mellom konsentrasjonene av svovel og ammoniakk-N og mellom klorid og ammoniakk-N på Klyve var kvalitativt i overensstemmelse med de oppgitte utslippstall fra Porsgrunn fabrikker. Svovelutslipp fra andre kilder i Grenland synes derfor å være av mindre betydning for svovelkonsentrasjonen på Klyve. Også på Ås i vinterperioden var det kvalitativ overensstemmelse mellom svovel/ammoniakk-N-forholdet i luft og i utslipp. Også her synes det som andre svovelkilder har mindre betydning.

I forhold til konsentrasjonen i disen synes dog de oppgitte utslippstall for ammoniakk og klor å være noe i underkant, basert på svovelutslippet.

Tabell 8.1: Gjennomsnittlige utslipp og luftkonsentrasjoner i Grenland, 1978-79.

	Mg ²⁺	SO ₂ +SO ₄ ²⁻ S	NH ₃ +NH ₄ ⁺ N	HCl+Cl ⁻ Cl
Kons. µg/m³				
Klyve, sommer 79	0.64	7.6	12.0	29.0
Ås, vinter 78/79	1.8	20.1	25-30	-
Utslipp, kg/t				
<u>Sommer 79</u>				
Porsgrunn fabr.	9	46	44 ¹	98(+13 ²)
Grenland (eks. PF)	-	188	-*	-
<u>Vinter 78/79</u>				
Porsgrunn fabr.	20	46	44 ¹	104(+16 ²)
Grenland (eks. PF)	-	250	-*	-

* naturlige kilder ikke kvantifisert

1 Målbare utslipp

2 MgCl₂-Cl

3 fra oljeforbrenning

En skal imidlertid være varsom med å trekke denne sammenligningen for langt. Det tallene viser er at det er semi-kvantitativ overensstemmelse mellom forholdet mellom de ulike stoffer i utslipp og det som er målt i disen.

9 REFERANSER

- (1) Larssen, S. Målinger av forurensningsdis på Ås i Grenland, vinteren 1978/79. Lillestrøm 1980. (NILU OR 15/79.)

- (2) Sivertsen, B. Spredningsmønster ved lokal luftforurensning i Grenland-regionen. Lillestrøm 1975. (NILU OR 6/75.)

- (3) Schjoldager, J.
 Thorstad, O. Målinger av ozon i Oslo og nedre Telemark, sommeren 1978. Lillestrøm 1979. (NILU OR 10/79.)

- (4) Garland, J.A.
 Bransen, J.R.
 Cox, C.C. A study of the contribution of pollution to visibility in a radiation fog. *Atmos. Environ.* , 7, 1079-1092 (1973).

- (5) Pueschel, R.F.
 Charlson, R.J.
 Ahlquist, N.C. On the anomalous deliquescence of sea-spray aerosols. *J. Appl. Met.* 8, 995-998 (1969).

- (6) Tang, I.N. On the equilibrium partial pressures of nitric acid and ammonia in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 14, 819-828 (1980).

VEDLEGG
TABELLER

Tabell 1.
Oversikt over værforhold lokalt i Grenland og regionalt under prøvetakingsperiodene for luftkjemi på Klyve

Prøve Dato	Tid	Lokal forurensning BSP SO ₄ km ⁻¹ µg/m ³	LOKALE VÆRFORHOLD						Luftbevegelse på stor-skala	Birkenes SO ₄ ug/m ³	Spesielle forhold ved utslippet i Grenland	
			Vindobservasjoner Herøya	Værobs. Langøyfjungen fyr	RF Ås	T °C Ås	ΔT °C Ås					
1	13.7	930—1120	1,00	15,9	Land/sjøbris, vindskift ca. kl. 08 til 160°, ca. 3 m/s	Klarvær	.74	20	-0,5	Langsom transport fra sørvest	6,7	
2	13.7	1415—1540	0,40	3,1	130°, ca. 3,5 m/s	Klarvær	.76	20	-0,5	Langsom transport fra sørvest	»	
3	17.7	1030—2050	0,22	3,3	Land/sjøbris, vindskift ca. kl. 10 til 130—160°, 2,5—4 m/s	Sol, 4/8 skyet	0,6—0,8	21→15	-0,5→0,0	Langsom transport fra nord	1,2	
4	17—18.7	2120—1030	1,41	3,1	120—160°, 2→3,5 m/s	Skyet, 5 mm nedbør	0,95	13	0→-0,25	Langsom transport fra nord	»	
5	19.7	1945—2140	—	2,1	130°, ca. 2 m/s	Sol, 6/8 skyet	0,75	14	+0,05	Hurtig transport fra nordvest	0,1	
6	27.7	925—1345	0,31	—	Land/sjøbris, vindskift ca. kl. 10 til 120—160°, 1→2,5 m/s	Sol, kl. 07, klarvær kl. 13, 4/8 skyet	0,64	21	-0,5	Langsom transport fra nord	0,6	
7	6.8	1010—1420	0,32	—	Land/sjøbris, vindskift ca. kl. 10 til 160°, 2→3,5 m/s	Sol, 3/8 skyet	0,66	18	-0,5	Transport fra sørvest	7,0	Ferie ved Union

8	10.8	1020—1735	0,17	—	Land/sjøbris, vindskift ca. kl. 10 til 130—160°, 1→4 m/s	Sol 5/8 skyet	0,51	19	—0,7	Hurtig transport fra nordvest	0,2	Ferie ved Union
9	23.8	1030—1410	0,42*	10,0	Land/sjøbris, vindskift ca. kl. 11 til 100°, 1,5—2,5 m/s	Sol 3/8 skyet	0,64→0,81	14	—0,5	Hurtig transport fra sørvest	3,0	Redusert SO ₂ -utslipp fra Union fra 20.8 fra ca. 150 kg/t til ca. 100 kg/t
10	24.8	1355—1940	0,23*	7,0	Land/sjøbris, vindskift ca. kl. 13 til 150—160°, 2—2,5 m/s	Sol 3/8 skyet	0,65	16	—0,5	Hurtig transport fra sørvest	4,3	
11	1.9	1420—1855	0,12*	5,9	Land/sjøbris, vindskift ca. kl. 13 til 160°, ca. 1,5 m/s	Overskyet	0,72	16	±0,3→±0,1	Langsom transport fra sør, etter oppbygging over Nord-Tyskland	18,6	
12	4.9	835—1700	0,16*	8,6	260°, 2→6 m/s	Morøntåke, senere sol 3/8 skyet	0,90→0,35	16	—0,3	Hurtig transport fra sørvest	1,0	
13	5.9	1025—1935	0,12*	2,6	120—150°, ca. 2 m/s	Skiftende skydekke, litt regn formiddag	0,78	15	±0,4→+0,2	Hurtig transport fra sørvest	2,8	
14	6.9	1000—1910	1,51*	32,1	Land/sjøbris, vindskift ca. kl. 09 til 160—120°, 3—4 m/s	Morøntåke, senere overskyet og tåke. Yr	0,8→0,9	15	±0,5→±0,1	Transport fra sørvest	12,5	
15	8.10	1250—1815	0,62	10,2	Land/sjøbris, vindskift ca. kl. 12 til 120—160°, 1,5—2,5 m/s	Sol 4/8 skyet	0,7→0,9	12	±0,4→0,5	Transport fra sør og sørøst	10,1	
16	8—9.10	1815—940	1,45	—	10—20°, ca. 1,5 m/s	Yr, lett tåke morgen	0,97	6	+0,8→±0,2	Hurtig transport fra sør sørvest	"	
17	9.10	1000—1800	1,90	19,1	Før ca. kl. 15: 10—20°, 1—2 m/s Etter ca. kl. 15: 120—130°, ca. 2,5 m/s	Tåke	0,95	6→11	—0,2	Langsom transport fra sørvest	—	
18	9—10.10	1815—805	1,27	11,7	Overveiende sør- og sørøst vind, 2,5→1 m/s	Tåke, 4 mm nedbør	0,97	10	0,0	Transport fra sørvest	—	
19	10.10	825—1545	0,63	9,1	Skiftende retning (vest, sørøst, nord), 1—2 m/s	Tåke	0,96	12	—0,1	Hurtig transport fra sørvest	16,0	

Tabell 3: Samhørende SO₄-verdier for tre prøvetakere.

SO ₄ ²⁻ - S, µg/m ³							
Prøvetaker Partikkel- klasse Pr. nr.	SIERRA		TO-FILTER		SIERRA	TO-FILTER	EK
	Store ¹	Små ²	Store ³	Små ⁴	Samlet ⁵	Samlet ⁶	Samlet ⁷
1	0.44*	5.30	0.28	1.88	5.74	2.16	3.09
2	0.25*	3.04	0.13	2.08	3.29	2.25	1.51
3	0.11	1.09	0.04	0.44	1.20	0.48	0.30
4	0.18	1.02	0.10	0.36	1.20	0.46	0.90
5	<0.03	0.73	<0.09	0.27	0.75	0.32	0.24
6	-	-	0.04	0.65	-	0.69	0.79
7	-	-	0.08	1.46	-	1.54	2.06
8	-	-	0.05	0.24	-	0.29	0.34
9	0.30	3.34	0.10	1.92	3.64	2.02	3.10
10	0.20	2.32	0.09	1.38	2.52	1.41	2.24
11	0.28	1.95	0.04	0.96	2.33	1.00	0.57
12	0.14	2.88	0.17	1.63	3.02	1.80	2.95
13	0.12	0.88	0.06	0.39	1.00	0.45	0.81
14	1.91	10.7	1.60	5.42	12.6	7.02	11.3
15	0.43	3.40	-	2.09	3.83	-	1.06
16	- *	-	-	1.84	-	-	1.28
17	1.04*	6.38	-	-	7.42	-	2.77
18	0.32*	3.91	0.23	0.95	4.23	1.18	1.52
19	0.23*	3.02	<0.02	1.54	3.25	1.55	2.73
Middel ⁸	0.40	3.33	0.22	1.45	3.73	1.67	2.41

1 1.4 < d_p < ca 50 µm (* 2.7 < d_p < ca 50 µm)

2 d_p < 1.4 (*2.7) µm

3 2.5 < d_p < ca 100 µm

4 d_p < 2.5 µm

5 d_p < ca 50 µm

6 d_p < ca 100 µm

7 d_p < ca 50 µm

8 Middel av prøvene 1,2,3,4,5,9,10,11,12,13,14,18,19.

Tabell 4: Sulfatobservasjoner for stasjoner i Grenland samt fra Birkenes.

Døgnmiddelverdier av SO_4^{2-} , $\mu\text{g}/\text{m}^3$					
Dato ¹ 1979	Ås Heistad	Rådhuset Porsgrunn	Kongensgt. Skien	Birkenes	Prøve nr. Klyve ²
13.7	7.4	4.1	5.7	6.7	1.2
17.7	4.4	1.6	3.0	1.3	3.4
19.7	0.9	1.1	2.2	0.1	5
27.7	9.2	2.0	2.2	0.7	6
6.8	8.8	5.6	5.3	7.1	7
10.8	2.1	1.5	1.4	0.2	8
23.8	7.1	4.2	5.9	3.0	9
24.8	12.9	9.4	9.5	4.3	10
1.9	7.1	8.0	6.4	18.8	11
4.9	4.4	6.4	4.3	1.0	12
5.9	2.5	2.9	4.7	2.9	13
6.9	12.0	15.7	14.8	12.5	14
8.10	9.5	13.8	12.8	10.1	15,16
9.10	18.7	13.6	15.4	-	17,18
10.10	11.9	24.8	13.8	16.1	19

1) Prøvetiden starter ca kl 0800 angitte dato og varer i 24 timer.

2) Nr. på prøvene tatt på Klyve i løpet av døgnet angitt lengst til venstre.

Tabell 5: Ekvivalentmengder av ioner i partikkelprøvene.

Pr. nr.	Dato	kl.	Ekvivalente ionemengder, µekv./m ³										Sierra prøvetaker			
			To-filter prøvetaker					Avvik					Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Sum
			H ⁺	NH ₄ ⁺	Σ+	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Σ-	abs.	%					
1	13.7	930-1120	--	0.457	-	0.118	0.186	0.425	0.729	-	-	0.163	0.127	0.189	0.476	
2	13.7	1415-1540	0.39	0.210	0.600	0.130	0.129	0.363	0.622	-0.022	-4	0.038	0.063	0.110	0.211	
3	17.7	1030-2050	-	0.156	-	0.028	0.114	0.086	0.228			0.027	0.032	0.024	0.083	
4	17.-18.7	2120-1030	0.080	0.124	0.204	0.023	0.100	0.041	0.164	+0.040	+22	0.018	0.023	0.031	0.072	
5	19.7	1945-2140	0.070	<0.026	<0.096	0.017	0.019	0.128	0.164	>-0.068	>-52	0.023	0.041	0.068	0.132	
6	27.7	925-1345	0.230	0.153	0.383	0.041	0.093	0.159	0.293	+0.090	+27	-	-	-	-	
7	6.8	1010-1420	0.170	0.197	0.367	0.091	0.093	0.141	0.325	+0.042	+12	-	-	-	-	
8	10.8	1020-1735	0.130	0.087	0.217	0.015	0.086	0.181	0.182	+0.035	+17	-	-	-	-	
9	23.8	1030-1410	0.110	0.398	0.508	0.120	0.157	0.257	0.534	-0.026	-5	0.048	0.047	0.063	0.158	
10	24.8	1355-1940	0.100	0.224	0.324	0.086	0.150	0.086	0.322	+0.002	+1	0.015	0.026	0.037	0.078	
11	1.9	1420-1855	0.120	0.060	0.180	0.060	0.038	0.070	0.168	+0.012	+7	0.019	0.046	0.121	0.186	
12	4.9	855-1700	0.070	0.227	0.297	0.102	0.041	0.159	0.302	-0.005	-2	0.023	0.024	0.037	0.084	
13	5.9	1025-1935	0.080	0.083	0.163	0.024	0.067	0.044	0.135	+0.028	+19	0.014	0.020	0.054	0.088	
14	6.9	1000-1910	0.080	0.609	0.689	0.339	0.250	0.476	1.065	-0.376	-43	0.100	0.055	0.052	0.207	
15	8.10	1250-1815	0.130	0.244	0.374	0.131	1.093	0.109	0.333	+0.041	+12	0.022	0.040	0.038	0.100	
16	8.-9.10	1815-0940	0.057	0.143	0.200	0.115	0.064	0.054	0.233	-0.033	-15	-	-	-	-	
17	9.10	1000-1800										0.052	0.048	0.045	0.145	
18	9.-10.10	1815-0805	0.050	0.097	0.147	0.059	0.040	0.039	0.138	+0.009	+6	0.013	0.025	0.022	0.060	
19	10.10	0825-1545	0.090	0.104	0.194	0.096	0.027	0.107	0.230	-0.036	-17	0.008	0.022	0.023	0.053	
Middelverdi ¹⁾			(0.114) ²⁾	0.215	0.329	0.095	0.100	0.171	0.366	-0.037	-10	0.040	0.042	0.062	0.144	
Std.avvik ¹⁾			(0.087) ²⁾	0.168		0.079	0.066	0.43	0.043			0.043	0.028	0.048	0.048	

¹⁾ ekskl. prøvene 6, 7, 8, 16 og 17, på grunn av ufullstendig analysesett for disse prøvene

²⁾ ekskl. prøvene 1, 2, 6, 7, 8, 16 og 17.

Tabell 6: Andelen (% vekt) små partikler.

Prøve- taker Vektandel i prosent	To-filter			Sierra		
	< ca 2.5 µm			< ca 2.7 µm* < ca 1.4 µm		
Pr.nr.	NH ₄	SO ₄	Cl	Mg	Ca	SO ₄
1	>95	87	90	*71	75	92
2	>86	94	85	*68	53	92
3	>97	92	89	82	66	91
4	>97	78	59	72	62	85
5	-	>75	94	>90	>93	>96
6	>93	94	83	-	-	-
7	94	95	87	-	-	-
8	>92	83	87	-	-	-
9	>97	95	89	76	63	92
10	>96	94	73	78	67	92
11	>84	96	96	85	59	87
12	>98	91	95	84	68	95
13	>94	87	82	85	64	88
14	92	77	88	74	33	85
15	-	-	-	*60	45	89
16	-	-	-	-	-	-
17	-	-	-	*55	43	85
18	88	81	90	*94	82	92
19	>94	>99	98	*>90	70	93
Middel	>93	89	87	78	63	90
Maks	>98	>99	98	94	>93	>96
				>90		
Min	88	78	73	55	33	85

