

NILU : OR 10/95
REFERANSE : O-94003
DATO : JANUAR 1995
ISBN : 82-425-0657-4

Omvandling og avsetning av nitrogenforbindelser i atmosfæren over hav og kystnære områder

**Arne Semb, Jørgen Schjoldager og
Svein Knudsen**

Innhold

	Side
Sammendrag	2
1. Innledning	4
2. Reaksjoner i atmosfæren	5
3. Avsetningsprosesser	8
3.1 Nedbør	8
3.2 Opptak gjennom havoverflaten.....	9
3.3 Tørravsetning over land.....	11
4. Referanser	13

Sammendrag

Oljeindustriens landsforening (OLF) har bedt Norsk Institutt for Luftforskning (NILU) om å foreta en studie av effekter av utslippene fra de petroleumsrelaterte aktivitetene i Nordsjøen, spesielt effektene av nitrogenutslippene i forhold til sur nedbør, eutrofiering og oksidantdannelse.

Som et utgangspunkt for dette arbeidet er det foretatt en sammenstilling av de viktigste problemstillingene i tilknytning til oksidantdannelse og til transport og avsetning av luftforurensninger, og over reaksjoner og mekanismer som er viktige i forhold til disse problemstillingene. Detaljerte og kvantitative beregninger av oksidantdannelse og transport og avsetning av nitrogenforbindelser over sjø og land er under arbeid og vil bli rapportert særskilt.

Store deler av Sør-Norge er utsatt for miljøproblemer i forbindelse med forsurening av jordsmonn og vassdrag. Denne forsuringen er forårsaket av tilførsler og avsetning av svovel- og nitrogenforbindelser. Hittil har avsetningen av svovelforbindelser vært den dominerende forsuringårsaken, men budsjettundersøkelser og analyser av prøver fra overvåking av vassdrag og innsjøer viser at bidraget fra nitrogenoksider har vært økende de siste årene.

Ozondannelse i tilknytning til langtransporterte luftforurensninger har vært observert i Norge siden 1975-77. Konsentrasjonen av bakkenær ozon overskrider i perioder gjeldende retningslinjer for luftkvalitetsnormer som er fastsatt av WHO og av norske myndigheter.

Oversikten er basert på litteraturstudier og på erfaringer i forbindelse med målinger av langtransporterte forurensninger i Norge og modellering av oksidantdannelse, transport og avsetning av luftforurensninger i forbindelse med EMEP (Det europeiske overvåkningsprogrammet for grenseoverskridende luftforurensning; engelsk: European Monitoring and Evaluation Programme).

Ozon dannes ved reaksjoner mellom nitrogenoksider og flyktige organiske stoffer under påvirkning av solstråling. Reaksjonsmønsteret for slik fotokjemisk ozondannelse er imidlertid komplisert, slik at det i enkelte situasjoner er hydrokarboner som er begrensende for ozondannelsen, mens det i andre situasjoner er nitrogenoksider. I områder av Nordsjøen der det er store utslipp av hydrokarboner, vil nitrogendioksidkonsentrasjonen kunne være begrensende, mens det i andre områder vanligvis vil være konsentrasjonen av reaktive hydrokarboner som er begrensende for ozondannelsen.

Nitrogenforbindelsene i atmosfæren vil være gjenstand for reaksjoner og utvasking med nedbør, og kan også avsettes eller tas opp direkte på hav- eller landoverflater. Tilførselen av nitrogenforbindelser er avhengig av konsentrasjonene av de aktuelle stoffene, og hvor effektivt eller raskt disse stoffene vaskes ut eller avsettes.

De viktigste oksiderte nitrogenforbindelsene i atmosfæren er, foruten NO og NO₂, oksidasjonsproduktene HNO₃, nitrat som er tatt opp i partikler, og peroksyacetylnitrat (PAN) som dannes i den fotokjemiske nedbrytingen av hydrokarboner. Andre organiske nitro-forbindelser forekommer i relativt ubetydelige mengder.

Oksidasjon av NO₂ til HNO₃, gjennom reaksjon med OH-radikaler eller med ozon, er begrensende for tilførselen av oksiderte nitrogen-forbindelser til Nordsjøen. I kystnære områder har også opptak av NO₂ og PAN i vegetasjon en viss betydning for totaltilførselen, men avsetningshastighetene for disse forbindelsene er liten i forhold til avsetningshastighetene for HNO₃ og nitratpartikler. Oksidasjonen til HNO₃ fører derfor også til økt avsetning i de kystnære områdene.

Omvandling og avsetning av nitrogenforbindelser i atmosfæren over hav og kystnære områder

1. Innledning

Oljeindustriens landsforening (OLF) har bedt Norsk Institutt for Luftforskning (NILU) om å foreta en studie av effekter av utslippene fra de petroleumsrelaterte aktivitetene i Nordsjøen, spesielt effektene av nitrogenutslippene i forhold til sur nedbør, eutrofiering og oksidantdannelse.

Store deler av Sør-Norge er utsatt for miljøproblemer i forbindelse med forsurening av jordsmonn og vassdrag. Denne forsuringen er forårsaket av tilførsler og avsetning av svovel- og nitrogenforbindelser. Hittil har avsetningen av svovelforbindelser vært den dominerende forsuringårsaken, men budsjettundersøkelser og analyser av prøver fra overvåkingsvassdrag og innsjøer viser at bidraget fra nitrogenoksider har vært økende de siste årene (Henriksen og Brakke, 1988).

Nitrogenoksider, og ammoniakk fra jordbruksvirksomhet, er også i søkelyset i forbindelse med marin og terrestrisk eutrofiering. I åpne havområder i Nordsjøen er nitrogen som oftest begrensende for algevekst, mens det i mer kystnære områder kan være både nitrogen og fosfor som er vekstbegrensende (Hessen et al., 1992). Søkelyset har vært rettet mot tilførselen av næringsalter til Nordsjøen og Østersjøen i forbindelse med uønsket stor algevekst, blant annet i 1989. Nordsjølandene har derfor lagt stor vekt på å begrense disse tilførselene.

Også på landjorda kan økte nitrogentilførsler føre til uønskede effekter, selv om nitrogen i hovedsak er et plantenæringsstoff som blant annet øker tilveksten i skog. I tillegg til forsuring av jordsmonnet kan økte nitrogentilførsler føre til endringer av konkurranseforholdene mellom ulike plantearter. Økte tilførsler av nitrogen gir økt forekomst og tilvekst av blant annet grasarter, til fortregning for blomsterarter og røsslyng (Heil og Diemont, 1983; Falkengren-Grerup og Eriksson, 1990).

Ozondannelse i tilknytning til langtransporterte luftforurensinger har vært observert i Norge siden 1975-77 (Schjoldager, 1981; Grennfelt og Schjoldager, 1984). Konsentrasjonen av bakkenær ozon overskrider periodevis gjeldende retningslinjer for luftkvalitet som er fastsatt av WHO og av norske myndigheter, og nivået kan være skadelig både for planter, mennesker og dyr. Ozon dannes ved reaksjoner mellom nitrogenoksider og flyktige organiske stoffer, og det er derfor tatt skritt for å redusere utslippene både av nitrogenoksider og flyktige organiske forbindelser i Europa, innenfor rammen av konvensjonen om begrenning av utslipp av forurensninger som transporteres over landegrensene. Reaksjonsmønsteret for slik fotokjemisk ozondannelse er imidlertid komplisert, slik at det i enkelte situasjoner er hydrokarboner som er begrensende for ozondannelsen, mens det i andre situasjoner er nitrogenoksider. De enkelte hydrokarboner har også ulike ozondannelsespotensialer.

Utslippene fra oljevirkomheten i Nordsjøen og på norsk kontinentalsokkel er lokalisert nær områder som mottar store mengder forurensninger som skyldes transport av forurenset luft fra områder med store utlipp i Europa, og som i tillegg er forsuringfølsomme. Ozonkonsentrasjonsnivået er også høyt i forhold til anbefalte grenseverdier. Det har derfor spesiell interesse å vurdere olje- og gassutvinningsvirksomhetens bidrag til forsuring og oksidantdannelse i Sør-Norge og Nordsjøen.

Siden utslippene skjer i tilknytning til oljeinstallasjonene er det av spesiell interesse å se på forhold som er spesielt knyttet til denne utslippssituasjonen, og til avsetning på havoverflaten og i kystnære områder.

Som et utgangspunkt for dette arbeidet er det foretatt en sammenstilling av de viktigste problemstillingene i tilknytning til oksidantdannelse og til transport og avsetning av luftforurensninger, og over reaksjoner og mekanismer som er viktige i forhold til disse problemstillingene. Detaljerte og kvantitative beregninger av oksidantdannelse og transport og avsetning av nitrogenforbindelser er under arbeid og vil bli rapportert særskilt.

Oversikten er basert på litteraturstudier og på erfaringer i forbindelse med målinger av langtransporterte forurensninger i Norge og modellering av oksidantdannelse og transport og avsetning av luftforurensninger i forbindelse med det europeiske overvåkingsprogrammet for grenseoverskridende luftforurensninger (EMEP).

2. Reaksjoner i atmosfæren

Ved forbrenning av olje og gass foreligger oftest 1-10 % av nitrogenoksidene i utslippet som nitrogendioksid (NO₂) og resten som nitrogenmonoksid (NO). Summen av NO og NO₂ kalles gjerne NO_x.

Nitrogenoksidenes kjemiske omvandlingsreaksjoner er omtalt i flere bøker, oversiktsartikler og prosjektrapporter, se f.eks. Seinfeld (1986), Grennfelt et al. (1987) og Sandnes (1993).

NO kan oksideres til NO₂ av atmosfærisk oksygen:



Reaksjonen er imidlertid langsom, og den har bare praktisk betydning ved svært høye NO-konsentrasjoner, dvs. i umiddelbar nærhet av utslippet. Reaksjonen kan katalyseres av høye partikkelkonsentrasjoner. Aktiveringsenergien ved reaksjonen er negativ, og det betyr at oksidasjonshastigheten øker med avtakende temperatur (Lindqvist et al., 1982).

Den viktigste reaksjonen for oksidasjon av NO til NO₂ er med ozon (O₃):



Målte månedsmiddelkonsentrasjoner av ozon i Sør-Norge er 20-80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (10-40 ppb). Inntil 10-40 ppb NO_2 kan derfor dannes ved reaksjon (2).

NO_2 dissosieres til NO og atomært oksygen (O) av solstråling med bølgelengder mindre enn 440 nm:



Atomært oksygen (O) reagerer svært raskt med molekylært oksygen (O_2) og danner ozon (O_3):



O_3 oksiderer imidlertid raskt NO til NO_2 , og reaksjon (2) tilsvarer summen av reaksjon (3) og (4) men med motsatt fortegn, uten nettodannelse av O_3 . Disse reaksjonene fører derfor til at det vil innstille seg en likevekt mellom NO , NO_2 og O_3 , uten videre dannelse av ozon. Likevekten påvirkes av strålingsintensiteten.

Hvis vi forutsetter at ozon og atomært oksygen er i såkalt fotostasjonær tilstand, dvs. at de dannes og forbrukes tilnærmet like raskt, kan ozonkonsentrasjonen uttrykkes ved følgende enkle uttrykk:

$$[\text{O}_3] = \frac{k_3}{k_2} \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]}, \text{ der } K_2 \text{ og } K_3 \text{ er reaksjonshastighetene for reaksjonene} \\ (2) \text{ og } (3). \quad (5)$$

For at ozonkonsentrasjonen skal nå opp mot grenseverdiene, dvs. 50-100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (25-50 ppb), vil $[\text{NO}_2]/[\text{NO}]$ - forholdet i følge likning (5) være lik 2,5-5 om dagen.

Nettodannelse av O_3 kan forklares ved at NO oksideres til NO_2 uten at O_3 forbrukes. Slik oksidasjon skjer ved reaksjoner med et hydroperoksyldradikal (HO_2) eller mer generelt av et vilkårlig peroksyldradikal (RO_2):



Peroksyldradikaler kan dannes ved nedbryting av hydrokarboner med hydroksylradikaler (OH), som f.eks. illustrert for butan (C_4H_{10}):



OH er svært reaktivt og den bestemmende komponenten for oksidasjonen i atmosfæren. OH eksisterer bare om dagen når det er fotokjemisk aktivitet (UV-stråling). Konsentrasjonen av OH kan bli inntil 10^7 molekyler pr. cm^3 (dvs. $4 \cdot 10^{-7}$ ppm eller $4 \cdot 10^{-4}$ ppb).

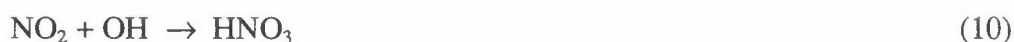
Dannelse av peroksyacetylnitrat (PAN) skjer ved reaksjon mellom NO_2 og et peroksyacetylradikal:



Peroksyacetylradikalet kan dannes ved nedbryting av f.eks. acetaldehyd. PAN er en nitrogenholdig fotokjemisk oksidant, som er termisk ustabil i atmosfæren. Dekomponeringen (likning (9) mot venstre) øker med økende temperatur. PAN og andre peroksyacylnitrater fungerer som midlertidige lagre av nitrogenforbindelser. Kjemisk levetid for PAN varierer fra 6 h ved $+10^\circ \text{C}$ til 2 mnd. ved -20°C .

For videre oksidasjon av NO_2 til salpetersyre (HNO_3) er flere reaksjonsveier mulige:

A. Reaksjon med hydroksyl (OH):



B. Reaksjon med ozon (O_3):



NO_3 og N_2O_5 er fotokjemisk ustabile. De spaltes lett ved solstråling og forekommer vesentlig om natta. Reaksjonene (11)-(13) har derfor mindre betydning om dagen. Reaksjon (13) er en heterogen reaksjon mellom gassformig N_2O_5 og fuktige aerosolpartikler. Ved høy luftfuktighet om natta kan reaksjon (13) bli så rask at reaksjon (11) blir hastighetsbestemmende. Ved lav luftfuktighet vil NO_3 og N_2O_5 være midlertidige lagre av nitrogenforbindelser om natta, og NO_3 og N_2O_5 vil spaltes tilbake til NO_2 om dagen.

Vi ser av likningene (2)-(13) hvordan fotokjemien virker sterkt inn, ved at ozon og radikaler er viktige for oksidasjon av NO til NO_2 og videre til HNO_3 , og for dannelse av PAN og andre nitrogenholdige oksidanter.

Nitrogenoksidenes omvandlingsreaksjoner og spredning beregnes i Europa innenfor det internasjonale programmet EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme), se f.eks. Sandnes (1993).

Gassformig HNO_3 reagerer med sjøsaltaerosoler og danner gassformig HCl og nitrat i aerosolfasen



3. Avsetningsprosesser

Utenom NO og NO₂ er de viktigste oksiderte nitrogenforbindelsene i atmosfæren gassformig HNO₃, nitrat i aerosolpartikler, og peroksy-acetylnitrat (PAN), som er et viktig reaksjonsprodukt av den fotokjemiske nedbrytingen av hydrokarboner. Det dannes også andre organiske nitroforbindelser, men konsentrasjonene av disse er relativt ubetydelige.

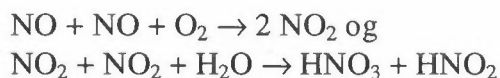
Tilførslene av nitrogen til Nordsjøen, og til kystnære landområder, avhenger både av konsentrasjonene av disse forbindelsene, og hvor raskt eller effektivt de avsettes ved nedbør og ved andre prosesser.

3.1 Nedbør

Aerosolpartikler og vannløselige gasser kan tas opp i skydråper og i fallende nedbør. Vannløselige partikler tar opp vann og vokser allerede ved 70-80% relativ fuktighet, og i skyer med vanninnhold over 0,1 g/m³ er de aller fleste aerosolpartiklene inkorporert i skydråpene.

Slike skydråper har en oppholdstid i nedbørskyer på fra 0,5 til 2 timer. Vannløselige gasser i lufta vil derfor være i likevekt med vannet i skydråpene, slik at forholdet mellom konsentrasjonene i henholdsvis lufta og skydråpene kan beregnes ut fra termodynamiske data. Av de aktuelle forbindelsene er bare HNO₃ lett løselig i vann, og i en nedbørsky vil det være ubetydelige mengder HNO₃ som gass, det aller meste vil være løst i skydråpene, sammen med nitrat som er bundet til aerosolpartiklene.

NO og NO₂ er lite vannløselige. Industriell produksjon av salpetersyre foregår riktignok ved at NO og NO₂ reagerer med oksygen i vasketårn, men reaksjonene



er hastighetsbestemmende i denne prosessen. Det er alminnelig enighet om at disse prosessene har liten betydning for nitrogenoksider i atmosfæren, men reaksjonen mellom NO₂ og H₂O har vært i søkelyset som en kilde for HNO₂ i atmosfæren. Jenkin et al. (1988) har imidlertid foretatt laboratorieundersøkelser som viste at reaksjonen skjer mellom adsorbent NO₂ og vanndamp på overflaten, og en ekstrapolasjon av måleresultatene viste en gjennomsnittlig 1. ordens reaksjonshastighet på bare 0.036 %/h i forhold til NO₂.

For å kunne bestemme NO₂ ved kjemiske metoder brukes absorpsjonsløsninger som inneholder elektron-donor, som for eksempel guajacol (EPA, 1977) eller jodid.

Også PAN har beskjeden vannløselighet, men disproporsjonerer til nitritt og eddiksyre. En regner likevel ikke med at nedbørutvasking er med på å redusere levetiden for PAN i atmosfæren i vesentlig grad.

I en nedbørsituasjon der forurensningene er fordelt i hele blandingslaget, vil nitrat-partikler og HNO_3 i alt vesentlig være tatt opp i skydråpene. Konsentrasjonen av nitrat i nedbøren vil da være bestemt av det opprinnelige konsentrasjonsnivået i luften og vanninnholdet i nedbørskyene. I EMEP-modellen, som har en tidsoppløsning på 6 timer er det brukt en utvaskingskoeffesient, λ , på 10^{-4} s^{-1} dersom nedbørintensiteten er over ca. 1 mm/h. Dette gir relativt god overensstemmelse med observerte langtidsmiddel-konsentrasjoner av nitrat i nedbøren (Iversen et al., 1991).

Dersom utslippene befinner seg under skybasen, vil fallende nedbør også kunne ta med seg gasser og partikler. En lettløselig gass som HNO_3 vil kunne tas opp av slike fallende regndråper, spesielt dersom dråpestørrelsen og fallhastigheten ikke er for stor. For at partikler skal kunne tas opp av fallende regndråper, må partikkelstørrelsen i regelen være større enn $2 \mu\text{m}$; mindre partikler vil følge luftstrømmen og vil ikke fanges inn av den fallende dråpen.

Skartveit (1982) undersøkte det kjemiske innholdet av vannløselige komponenter i nedbør i et område i Nordhordaland, og fant der at utvaskingen av sjøsalter og nitrat var større enn av sulfat ved lave nedbørintensiteter. Dette kan forklares ved at nitrat-innholdet i nedbøren enten skriver seg fra relativt store partikler, eller fra HNO_3 -gass.

3.2 Opptak gjennom havoverflaten

Opptaket av gasser gjennom havoverflaten avhenger både av gassens løselighet og andre kjemiske egenskaper, og av turbulens og blanding i luft og vann nær overflaten.

Liss og Slater (1974) har vist at diffusjon og turbulent transport i luften over havflaten er viktigst for gasser som er relativt lettløselige i vann, som SO_2 og HNO_3 . Opptakshastigheten av slike gasser gjennom havflaten vil da være avhengig av vindhastigheten og temperaturdifferansen mellom luft og hav. Joffre (1985) har sammenstilt informasjon om vindforhold og turbulens over sjø og har også diskutert opptaket av lettløselige gasser (Joffre, 1988).

Nylig har også Barrett (1994) diskutert tørravsetningen av løselige gasser over hav med spesiell vekt på modellberegninger av spredning og avsetning av svovel- og nitrogenforbindelser.

I de nærmeste 20-100 m over havflaten er vindstyrke og turbulens definert av relasjonen

$$u = u_* / k \cdot \ln(z/z_0)$$

der u er vindstyrken og z er høyden over havflaten. z_0 er en ruhetsparameter som øker med økende vindhastighet og bølgehøyde. Charnock's (1955) relasjon definerer ruheten til

$$z_0 = \alpha \cdot u_*^2 / g$$

der α er en konstant. Vanligvis settes $\alpha = 0,144$, men Barrett (1994) har valgt $\alpha = 0,035$ i overensstemmelse med Nordeng (1991). I DNMI's numeriske værvarslingsmodell brukes $\alpha = 0,032$.

u_* er friksjonsvindhastigheten, som har sammenheng med vindens friksjon mot havoverflaten, og k er von Karman's konstant.

For gasser som SO_2 og HNO_3 kan en regne at konsentrasjonen på sjøoverflaten er 0. Opptakshastigheten vil da i hovedsak være begrenset av transporten gjennom det turbulente grenselaget, og i mindre grad av den molekylære diffusjonen gjennom det laminære grenselaget nærmest havoverflaten. I forhold til konsentrasjonen i en referanse høyde, for eksempel 10m over sjøoverflaten, vil opptaket kunne beskrives som en flux

$$F = v_d \cdot C = C / (r_a + r_b)$$

r_b er vanligvis liten (under 2 s/m). r_a kan beregnes ut fra vindhastigheten og ruheten, ved hjelp av formelen

$$r_a = \frac{u}{u_*^2} = \frac{(\ln z / z_0)^2}{k^2 \cdot u}$$

Verdier for r_a ved ulike vindhastigheter er gitt i tabell 1.

Tabell 1: Diffusjonsmotstand r_a over sjøoverflater ved ulike vindhastigheter og atmosfæriske stabilitetsklasser. Referanse høyde 10 m.

Vindhastighet, m/s	Diffusjonsmotstand, r_a s/m		
	(Ustabil)	(Nøytral)	(Stabil)
0,5	283	488	4133
1	244	369	2066
2	184	258	1033
3	150	195	362
5	111	130	-
10	-	68	-
20	-	34	-

Temperaturforskjellen mellom luft og sjø kan påvirke utvekslingshastigheten, spesielt ved lave vindhastigheter, og verdier av r_a ved stabil og ustabil atmosfærisk stabilitet er derfor tatt med i tabellen.

Prøvetaking med kaskadeimpaktor (Hillamo et al., 1991), viser tydelig at nitrat er knyttet til sjøsaltaerosoler, partikler i størrelsesområdet 2-10 μm , slik at det tydelig foregår en reaksjon mellom HNO_3 og sjøsaltaerosolene som beskrevet i

kapittel 2. Ottley og Harrison (1992) er forøvrig kommet til samme konklusjon. Ammoniumnitrat er ellers en viktig nitrogenforbindelse i forurensede luftmasser i Europa (se for eksempel Harriman et al. , 1989).

Sjøsalter i det marine grenselaget forutsetter at bølgene "bryter" slik at det dannes skum og luftbobler som brister. Konsentrasjon av sjøsalter øker sterkt med økende vindhastighet og bølgehøyde (Woodcock, 1953). Også vertikaltransporten øker med økende vindhastighet. Det er foretatt en mengde målinger og observasjoner av sjøsaltkonsentrasjoner i luft, og forsøk på å beskrive hvordan konsentrasjonene avhenger av vindhastigheten. Endel av dette materialet er referert av Vitols (1976), for øvrig vises til en nylig utkommet artikkelsamling redigert av Monahan og MacNiocaill (1986).

Forenklet kan en si at konsentrasjonen av sjøsalter i luft er en funksjon av produksjonen av dråper på sjøoverflaten, og av vertikal transporten av dråper og partikler fra overflatelaget ved turbulent diffusjon. Dråpene avgir vanddamp ved fordampning, men vil fortsette å være dråper ved relativ fuktighet over ca 80%. Typiske saltkonsentrasjoner i Nordsjøen målt ved 25 m høyde over overflaten er 10-15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ved vindhastigheter omkring 10 m/s (Cambray et al., 1975). Dette refererer til målinger i 25 m høyde. Konsentrasjonen avtar imidlertid sterkt med høyden. På Birkenes var middelkonsentrasjonene ved vind fra sørvest og vest 1-2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Amundsen et al., 1992). Den store forskjellen skyldes både at økt ruhet og vertikalblanding over land fører til en fortykning av konsentrasjonene i laget nærmest bakken, og at de relativt store sjøsaltpartiklene avsettes effektivt ved impaksjon til barskog og andre landskapselementer. (Målestasjonen i Birkenes ligger ca 20 km fra kysten, men ved vestlig vind vil luft bli transportert over land 100-200 km.)

Reaksjonen med sjøsaltaerosol er med på å øke transporten av nitrat og å redusere avsetningen på havoverflaten. Avsetningen i kystnære områder blir tilsvarende større. Noen kvantitativ modell som beskriver denne prosessen finnes imidlertid ennå ikke. Målingene viser at konsentrasjonen i luft av nitrat assosiert med sjøsaltpartikler i hovedsak er større enn konsentrasjonen av gassformig HNO_3 . Disse målingene er imidlertid fortsatt nær bakken, og siden sjøsaltkonsentrasjonen avtar sterkt med høyden, er det sannsynlig at dette ikke er tilfelle i hele grenselaget opptil 1000-2000 m. Prosessen betyr sannsynligvis lite for totalavsetningen til Nordsjøen, men kan være en forklaring på forekomsten av nitrat i luft og nedbør i fjerntliggende områder, og kan også tenkes å være en del av forklaringen på den relativt store tilførselen av $\text{NO}_3\text{-N}$ i nedbøren på Sør-Vestlandet.

3.3 Tørravsetning over land

~~På samme måte som gasser absorberes av sjøoverflaten vil de også kunne absorberes av vegetasjon og andre overflater på land. Opptaket er avhengig av gassenes kjemiske egenskaper i forhold til overflaten, og av transporthastigheten gjennom det turbulente og det laminære grenselaget.~~

Avsetningshastigheten til en gitt flate, V_d , kan uttrykkes som en funksjon av tre motstandselementer r_a , r_b og r_c , som representerer henholdsvis diffusjonen

gjennom det turbulente og det laminære grenselaget, og en "indre motstand" som kan være knyttet til opptak gjennom bladenes spalteåpninger.

$$Vd = \frac{1}{r_a + r_b + r_c}$$

Den aerodynamiske motstanden varierer med terrengets ruhet, vindhastigheten og atmosfærens stabilitet. Tabell 2 angir typisk ruhet og aerodynamisk motstand for endel overflater.

Tabell 2: Ruhet og diffusjonsmotstand for ulike arealtyper ved vindstyrke 2 og 4 m/s målt i 10m høyde.

	Ruhet m	Diffusjonsmotstand i s/m ved:	
		2 m/s	4 m/s
Snø	0,001	265	42
Kort gras	0,02	121	19
Landbruksarealer	0,1	66	11
Skog	1	17	3

Som det fremgår av tabellen, er den aerodynamiske motstanden stort sett mindre over land enn over sjø. Unntaket her er snødekte flater, som også vil gi økt aerodynamisk motstand på grunn av utstrålingen (Dovland og Eliassen, 1976).

Den "indre" motstanden, r_c , vil være knyttet til de kjemiske egenskapene til gassen og til den absorberende flaten. HNO_3 er meget reaktivt overfor de fleste overflater, og avsetningen er derfor, som over hav, bestemt av den turbulente diffusjonen og diffusjonen gjennom det laminære grenselaget. Dette fører til at avsetningshastigheten for HNO_3 vil være meget høy, og av størrelsesorden 2-10 cm/s. Unntaket her er snødekte flater, som også vil gi økt aerodynamisk motstand på grunn av utstrålingen (Dovland og Eliassen, 1976), også på grunn av de kjemiske egenskapene til snø er avsetningen liten. Johansson og Granat (1987) fant således at HNO_3 ikke tas opp av tørr snø ved temperaturer under -5°C .

NO_2 tas opp gjennom plantenes spalteåpninger og her er diffusjonen gjennom spalteåpningene også hastighetsbegrensende. r_c vil være bestemt av spalteåpningenes geometri, det samlede areal av spalteåpninger, og av om spalteåpningene er åpne eller lukket (O'Dell et al., 1973; Hicks et al., 1987). Dette begrenser i praksis avsetningshastigheten for NO_2 til 0,5-1 cm/s om dagen i vekstsesongen. Utenom vekstsesongen er avsetningshastigheten for NO_2 meget liten, siden NO_2 ikke absorberes av fuktfilm på våte overflater slik som f.eks. SO_2 (Johansson, 1987).

Avsetningshastigheten for PAN er lite undersøkt, men PAN vil bli tatt opp gjennom plantenes spalteåpninger, og i mindre grad også av våte overflater. Garland og Penkett (1976) målte avsetningshastigheter til grasdekte flater av

størrelsesorden 0,2 cm/s, mens Wesely (1989) angir en maksimal avsetningshastighet for løvskog på 0,5 cm/s.

Viktige prosesser er sedimentasjon, impaksjon og intersepsjon. Sedimentasjons-hastigheten er bestemt av Stokes' lov, og er ca. 1 cm/s for partikler med 20 μm diameter, men bare 0,01 cm/s for partikler med 2 μm diameter. Aksellerasjon av luftstrømmen rundt ruhetselementer som kvister og barnåler øker imidlertid avsetningene av partikler i størrelsesområdet 1-10 μm . Denne impaksjons-avsetningen avhenger sterkt av vindhastigheten. Endel partikler "filtreres" også ved intersepsjon med strukturelementer som dunhår på planter og lignende. Spesielt for partikler med diameter i området 0,2-1 μm råder det stor usikkerhet om avsetningsmekanismene og avsetningshastigheter (Lövblad et al., 1992). Selv om teoretiske vurderinger og beregninger skulle tilsi at avsetningshastigheten for slike partikler er mindre enn 0,1 cm/s, finnes det også enkelte eksperimentelle undersøkelser og forsøk som tyder på at avsetningshastigheten kan være opptil 1 cm/s. Dette gjelder spesielt områder med barskog.

Partikler større enn 1 μm vil ha en betydelig avsetningshastighet, som øker med økende vindhastighet og partikkelstørrelse.

Siden det ikke er datamessig grunnlag for en modellbeskrivelse av partikkel-avsetningen basert på vindstyrke, størrelsesfordeling og arealklassifisering, er følgende avsetningshastigheter (Tabell 3) valgt for å representere tørravsetningen i Sør-Norge (Pedersen og Tørseth, 1994).

Tabell 3: Avsetningshastigheter for nitrogenforbindelser til ulike arealtyper (cm/s).

	Dyrket mark	Barskog	Annet areal	Snø
NO ₂	0.2	0.4	0.3	0.02
HNO ₃ og NO ₃ -partikler > 2 μm	1	2	1	0.5
(NH ₄) ₂ SO ₄ -partikler < 2 μm	0.2	0.4	0.2	0.1

Det er ikke tatt med noe anslag over tørravsetning av PAN, som ikke gir noe stort bidrag til tørravsetningen av oksiderte nitrogenforbindelser.

4. Referanser

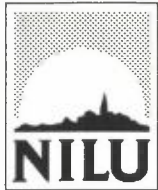
Amundsen, C. E., Hanssen, J.E., Semb, A. og Steinnes, E. (1992) Long-range atmospheric transport of trace elements to southern Norway. *Atmos. Environ.*, 26A, 1309-1324.

Barrett, K. (1994) Dry deposition in the EMEP NO_x Model: The over-sea parameterization. Oslo, The Norwegian Meteorological Institute (EMEP/MSC-W Note 3/94).

- Cambray, R.S., Jefferies, D.F., og Topping, G.(1975) An Estimate of the Input of Atmospheric Trace Elements to the North Sea and the Clyde Sea. London, HMSO.(AERE R 7733).
- Dovland, H. og Eliassen, A.(1976) Dry deposition on a snow surface. *Atmos. Environ.*, 10, 783-785.
- Falkengren-Grerup, U. og Eriksson, H.(1990) Changes in soil, vegetation and forest yield between 1947 and 1988 in beech and oak sites in Southern Sweden. *For.Ecol. Manage.*, 38, 37-53.
- Ferm, M. (1988) Measurement of gaseous and particulate NH_3 and HNO_3 at a background station. Interpretation of the particulate composition from the gas phase concentrations. In: *Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*, Villefrance-sur-Mer, 3-4 mai 1988. Ed. by Beilke, S., Morelli, J., and Angeletti, G.
- Garland, J.A., og Penkett, S.A.(1976) Absorption of peroxy acetyl nitrate by natural surfaces. *Atmos. Environ*, 10, 1127-1131.
- Grennfelt, P. og Schjoldager, J.(1984) Photochemical oxidants in the troposphere: A mounting menace. *Ambio*, 13, 61-67.
- Grennfelt, P. (Ed.) Eliassen, A., Hov, Ø., Berkowicz, R. and Nordlund, G. (1987) Atmospheric Chemistry, Transport and Deposition of Nitrogen Oxides. Copenhagen, Nordic Council of Ministers (NORD 1987:1).
- Harriman, R.M., Rapsomanikis, S. og Turnbull, A. (1989) Land-surface exchange in a chemically-reactive system; surface fluxes of HNO_3 , HCl and NH_3 . *Atmos. Environ.*, 23, 1900-1905.
- Heil, G.W. og Diemont, W.M. (1983) Raised nutrient levels change heathland into grassland. *Vegetatio*, 53, 113-120.
- Henriksen, A., og Brakke, D.F. (1988) Increasing contribution of nitrogen to the acidity of surface waters in Norway. *Water, Air, Soil Pollut.*, 42, 183-201.
- Hessen, D., Vadstein, O., og Magnusson, J. (1992) Nitrogen to Marine Areas, on the Application of a Critical Load Concept. I: *Critical Loads for Nitrogen - a workshop report*. Ed. Grennfelt, P.; og Thörnelöf, E. København, Nordisk Ministerråd (NORD 1992:41), s 201-237.
-
- Hicks, B.B., Baldocchini, D.D., Meyers, T.P., Hosker, R.P., og Matt, D.R.(1987). A preliminary multiple resistance model for deriving dry deposition velocities from measured quantities. *Water, Air, Soil Pollut.*, 36, 311-30.

- Hillamo, R.E., Pacyna, J.M., Semb, A. og Hanssen, J.E. (1992) Size distributions of inorganic ions in atmospheric aerosol in Norway. I: *Development of analytical techniques for atmospheric pollutants*, pp. 51-65. Ed.: Allegrini, J. Brüssel, CEC (Air Pollution Research Report 41).
- Iversen, T., Halvorsen, N., Mylona, S., og Sandnes, H. (1991) Calculated budgets for Airborne Acidifying Compounds in Europe, 1985, 1987, 1988, and 1990. Oslo, The Norwegian Meteorological Institute (EMEP/MSC-W Report 1/91).
- Jenkin, M.E. Cox, R.A. og Williams, D.J. (1988) Laboratory studies of the kinetics of formation of nitrous acid from the thermal reaction of nitrogen dioxide and water vapour. *Atmos. Environ.*, 22, 487-498.
- Joffre, S.M. (1988) Modelling the dry deposition velocity of highly soluble gases to the sea surface. *Atmos. Environ.*, 22, 1137-1146.
- Johansson, C., og Granat, L. (1987) An experimental study of the dry deposition of gaseous nitric acid to snow. *Atmos. Environ.*, 21, 1165-1170.
- Johansson, C. Pine forest a negligible sink for atmospheric NO_x in rural Sweden. *Tellus*, 42B, 426-438.
- Lindqvist, O., Ljungström, E. and Svensson, R. (1982) Low temperature thermal oxidation of nitric oxide in polluted air. *Atmos. Environ.*, 16, 1957-1972.
- Liss, P.S., and Slater, P.G. (1974) Fluxes of gases across the air-sea interface. *Nature*, 247, 181-184.
- Lövblad, G., Erisman, J.W., og Fowler, D., red. (1993) Models and methods for the quantification of atmospheric input to ecosystems. København, Nordisk Ministerråd. (Nordiske Seminar- og Arbejdsrapporter, 1993:573).
- Moller, U. and Schumann, G. (1970) Mechanisms of Transport from the Atmosphere to the Earth's Surface. *J. Geophys. Res.*, 75, 3013-3019.
- Monahan, E.C. og MacNiocaill, G., red. (1986) Oceanic Whitecaps and Their Role in Air-Sea Exchange Processes. Dordrecht, Reidel.
- O'Dell, R.A., Taheri, M., og Kabel, R.L. (1977) A model for uptake of pollutants by vegetation. *J. Air Pollut. Contr. Ass.*, 27, 1104-1109.
-
- Ottley, C.J. and Harrison, R.M. (1992) The spatial distribution and particle size of some inorganic nitrogen, sulphur and chlorine species over the North Sea. *Atmos. Environ.*, 26A, 1689-1699.
- Paolenco, A.A., Volberg, N.S. (1979) Use of solid sorbents for determination of nitrogen oxides. *Trudy GGO*, 417, 105-112.

- Pedersen, U. og Tørseth, K. (1994) Deposition of sulphur and nitrogen components in Norway, 1988-1992. Kjeller (NILU OR 16/94).
- Sandnes, H. (1993) Calculated budgets for airborne acidifying components in Europe, 1985, 1987, 1988, 1989, 1990, 1991 and 1992. Oslo, The Norwegian Meteorological Institute (EMEP/MSC-W Report 1/93).
- Schjoldager, J. (1981) Ambient Ozone Measurements in Norway 1975-1979. *J. Air Pollut. Contr. Ass.*, 31, s 1187-1191.
- Seinfeld, J.H. (1986) Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution. New York, Wiley.
- Skartveit, A. (1982) Wet scavenging of sea-salts and acid compounds in a rainy, coastal area. *Atmos. Environ.*, 16, 2715-2724.
- USEPA (1977). TGS-ANSA Method for the Determination of Nitrogen Dioxide in the Atmosphere. *Federal Register* 42 62971, December 1977.
- Vitols, V. (1976) Airborne Sea-Salt Measurements. A literature survey. Lillestrøm. (NILU TR 7/76).
- Wesely, M.L. (1989) Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models. *Atmos. Environ.*, 23, 1293-1304.
- Wesely, M.L., og Hicks, B.B. (1977) Some Factors that Affect the Deposition Rates of Sulphur Dioxide and Similar Gases on Vegetation. *J. Air Pollut. Contr. Ass.*, 27, 1110-1116.
- Woodcock, A.H. (1953). Salt nuclei in marine air as a function of altitude and wind force. *J. Meteor.*, 10, 165-166.



Norsk institutt for luftforskning (NILU)

Postboks 100, N-2007 Kjeller

RAPPORTTYPE OPPDRAKS RAPPORT	RAPPORT NR. OR 10/95	ISBN-82-425-0657-4	
DATO 8/2-95	ANSV. SIGN. <i>Alvland</i>	ANT. SIDER 16	PRIS NOK 30,-
TITTEL Omvandling og avsetning av nitrogenforbindelser i atmosfæren over hav og kystnære områder		PROSJEKTLEDER Svein Knudsen	
		NILU PROSJEKT NR. O-94003	
FORFATTER(E) Arne Semb, Jørgen Schjoldager og Svein Knudsen		TILGJENGELIGHET * A	
		OPPDRAKS GIVERS REF. Ulf Moltu	
OPPDRAKS GIVER Oljeindustriens Landsforening Postboks 547 N-4001 STAVANGER			
STIKKORD Oksidanter	Oksiderte nitrogenforbindelser	Avsetning	
REFERAT Rapporten inneholder en teoretisk gjennomgang av fotokjemiske reaksjoner og avsetningsprosesser med spesiell vekt på prosesser over hav og kystnære områder.			
TITLE Chemical transformation and deposition of airborne nitrogen to the sea and coastal areas.			
ABSTRACT			

* Kategorier: A Åpen - kan bestilles fra NILU
 B Begrenset distribusjon
 C Kan ikke utleveres