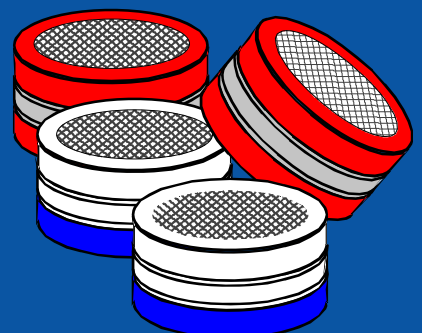


# Samband mellan kväveoxider och ozon i tätorter

Haltmätningar med  
diffusionsprovtagare

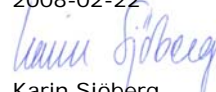
Martin Ferm Christer Johansson\* Karin Persson  
B1768  
Februari 2008

\* = Institutionen för tillämpad miljövetenskap, Stockholms universitet,  
Stockholm (även vid Miljöförvaltningen, SLB · analys, Stockholm)



<b>Organisation</b> IVL Svenska Miljöinstitutet AB	<b>Rapportsammanfattning</b>
<b>Adress</b> Box 5302 400 14 Göteborg	<b>Projekttitel</b> NO <sub>2</sub> och O <sub>3</sub> data i och utanför städer. Ingår i uppdraget: NO <sub>x</sub> som indikator för PM <sub>1</sub> från vägtrafik (dnr 230-3880-05Me).
<b>Telefonnr</b> 031-725 62 00	<b>Anslagsgivare för projektet</b> Naturvårdsverket avtal nr 503 0508
<b>Rapportförfattare</b> Martin Ferm Christer Johansson Karin Persson	
<b>Rapporttitel och undertitel</b> Samband mellan kväveoxider och ozon i tätorter Haltmätningar med diffusionsprovtagare	
<b>Sammanfattning</b> Trafikens NO-emission ger primärt ingen negativ inverkan på människors hälsa i gaturummet. Det är först när den oxiderats till NO <sub>2</sub> som den kan ha en negativ hälsopåverkan. Oxidationen tar några minuter och då har kväveoxiden hunnit spädas ut. Eftersom oxidationen huvudsakligen sker med hjälp av ozon så får man en lika stor minskning av ozonhalten som man får en ökning av NO <sub>2</sub> -halten. Nettoeffekten på hälsan beror då på vilken av de två gaserna NO <sub>2</sub> och O <sub>3</sub> som är hälsofarligast. En liten del av trafikens kväveoxidemission sker direkt i form av NO <sub>2</sub> . Den tar inte bort någon ozon och emitteras nära människor i gaturummet. På längre avstånd från källorna (utanför tätorten) bidrar kväveoxiderna både till ozonbildning, eutrofiering och försurning. Under de senaste åren har NO <sub>2</sub> -halterna inte sjunkit med tiden trots att bilparken förnyats och emissionen av NO <sub>x</sub> därmed minskat. Gamla mätningar gjorda med passiva provtagare har här utvärderats igen för att se hur halterna påverkas av emissionens NO <sub>2</sub> -andel samt provtagarnas placering. Halterna av kvävedioxid och ozon har mätts med hjälp av diffusionsprovtagare i och utanför några svenska tätorter tillhörande Urbanmätnätet (ett samarbete mellan landets kommuner och IVL sedan 1986). NO <sub>2</sub> -halterna är högst på senvintern/våren och O <sub>3</sub> -halterna är högst på våren både i tätorterna och på bakgrundsstationerna. Medelozonhalten är inte så mycket lägre i tätorten än vid bakgrundsstationen beroende på att reaktionen med NO inte är momentan, samt att markinversioner, vilka minskar ozonhalten, är vanligare på bakgrundsstationerna än i tätorterna. I Stockholm och andra större städer minskar inte NO <sub>2</sub> -halten i takt med att bilparken förnyats. Detta beror sannolikt till stor del på att trafikarbetet ökat samt att ozonhalterna ökat inne i städerna så att en större del av utsläppt NO oxideras till NO <sub>2</sub> samt att NO <sub>2</sub> -andelen i utsläppen kan ha ökat.	
<b>Nyckelord samt ev. anknytning till geografiskt område eller näringsgren</b> Karlstad, Falkenberg, Hudiksvall, Piteå, diffusiv provtagning.	
<b>Bibliografiska uppgifter</b> IVL Rapport B1768	
<b>Rapporten beställs via</b> Hemsida: <a href="http://www.ivl.se">www.ivl.se</a> , e-post: <a href="mailto:publicationservice@ivl.se">publicationservice@ivl.se</a> , fax 08-598 563 90, eller via IVL, Box 21060, 100 31 Stockholm	

Rapporten godkänd  
2008-02-22

  
Karin Sjöberg  
Avdelningschef

## **Innehållsförteckning**

1	Inledning.....	2
1.1	Atmosfärisk bildning och omvandling av NO, NO <sub>2</sub> och O <sub>3</sub> .....	2
1.2	Andelen direktemitterad NO <sub>2</sub> 's påverkan på luftkvaliteten .....	6
1.2.1	Steady-state .....	6
1.2.2	Non steady-state .....	11
1.2.3	Nattetid .....	13
1.3	Ozonhaltens betydelse.....	13
2	Mätningar.....	15
3	Resultat.....	16
3.1	Andelen sekundärt bildad NO <sub>2</sub> vid mätstationen .....	18
3.2	Tidstrender .....	22
4	Diskussion och slutsatser .....	25
5	Tack .....	26
6	Referenser .....	26

## 1 Inledning

Halten kvävedioxid (NO<sub>2</sub>) i svenska städer har minskat sedan katalysatorer blev obligatoriska på personbilar från årsmodell 1989 och utsläppen av NO<sub>x</sub> per fordonskilometer därmed blev lägre. I små och medelstora tätorter har NO<sub>2</sub>-halterna minskat med cirka 35% sedan mitten av 1980-talet enligt mätningar utförda inom Urbanmätnätet (Persson m. fl. 2007). De sista åren ser dock trenden ut att ha vänt i vissa tätorter, och halterna av NO<sub>2</sub> verkar åter öka. Några orsaker till detta skulle kunna vara att andelen primärt emitterad NO<sub>2</sub> ökar till följd av införande av partikelfilter på dieselfordon, ökat trafikarbete och ökad andel lätta dieselfordon (högre NO<sub>2</sub>-emission). Men trenden i halten av NO<sub>2</sub> är inte entydig i alla städer. I Göteborg och Malmö syns inga tydliga trender i NO<sub>2</sub>-halterna under 2000-talet, medan man i Stockholm har observerat en tydligt sjunkande trend (Johansson & Forsberg, 2005). I Stockholm har NO<sub>2</sub>-halterna både i tak- och gatunivå planat ut under senare år (Johansson & Forsberg, 2005; Burman & Eneroth, 2007). Antalet överskridanden av miljökvalitetsnormen avseende dygnsmedelvärden med höga halter av NO<sub>2</sub> (dvs antal dygn över 60 µg/m<sup>3</sup>) har varierat kraftigt mellan olika år, men det finns ingen tendens till att det blivit flera dygn under senare år (Burman & Eneroth, 2007).

Den största kväveoxidkällan i tätorter är fordonstrafik. Det är främst kvävemoxid (NO) som emitteras, men några procent utgörs av kvävedioxid. Summan av dessa brukar betecknas NO<sub>x</sub> och uttryckas som µg NO<sub>2</sub> m<sup>-3</sup>. Man räknar alltså om mängden NO till NO<sub>2</sub> genom att multiplicera med 46/30.

NO<sub>2</sub>-halten har mätts som dygnsmedelvärden inom Urbanmätnätet under vinterhalvåret i många år. Samtidigt har halterna av NO<sub>2</sub> och ozon (O<sub>3</sub>) mätts som månadsmedelvärden mha diffusiv provtagning i två punkter utanför respektive tätort. I vissa tätorter har även ozonhalten mätts som månadsmedelvärde inne i tätorten, och samtliga mätningar har då dessutom pågått året runt. Dessa data har inte använts för att utvärdera samband mellan NO<sub>2</sub> och O<sub>3</sub> tidigare. En ansökan sändes därför till Naturvårdsverket som beviljade medel till denna studie. Här har valts att jämföra halterna i urban och regional bakgrund vid tre orter; Karlstad, Piteå och Falkenberg.

### 1.1 Atmosfärisk bildning och omvandling av NO, NO<sub>2</sub> och O<sub>3</sub>

Skillnaden i NO<sub>2</sub>-halt mellan stadsluft och bakgrundsluft är orsakad av den urbana NO<sub>x</sub>-emissionen. I förbränningsprocesser emitteras kväveoxider främst i form av NO. När NO oxideras till NO<sub>2</sub> förbrukas samtidigt O<sub>3</sub> enligt reaktion 1.



Reaktionen sker under avgivande av ljus (hv) och är inte extremt snabb (Schofield 1967) men sker ändå relativt nära utsläppskällan. Som ett exempel kan nämnas att vid en O<sub>3</sub>-halt av 50 µg m<sup>-3</sup> och en lufttemperatur av 0°C så är oxidationshastigheten av NO 0.9 % s<sup>-1</sup> vilket motsvarar en halveringstid för NO av 1,3 min. Med en vindhastighet av 2 m/s hinner då plymen ca 160 m. Under den tiden hinner luften spädas ut eller blandas med luft från andra källor vilket kan förändra halveringstiden, men exemplet ovan ger i alla fall en grov uppskattning av tidsskalan.

Syrgas är inte alls effektivt i nämnda exempel, men kan möjligtvis ha en liten betydelse vid höga halter i eller strax utanför avgasröret.



Hastigheten beror av kvadraten på NO-halten och går långsammare vid högre temperatur (Lindqvist m. fl. 1982). I atmosfären blir reaktionen helt försumbar ( $0,0001 \% \text{ s}^{-1}$  vid  $0^\circ \text{C}$  och 100 ppb NO).

I reaktion 1 försvinner en hälsofarlig gas ( $\text{O}_3$ ) och en annan tillkommer ( $\text{NO}_2$ ). Det finns gränsvärden för bägge gaserna. Enligt den svenska miljökvalitetsnormen ska  $\text{NO}_2$ -halten inte överskrida  $40 \mu\text{g m}^{-3}$  som kalenderårsmedelvärde och 98-percentilen av kalenderdygnsmedelvärdet ska inte överstiga  $60 \mu\text{g m}^{-3}$ .  $\text{O}_3$ -halten bör inte överstiga  $120 \mu\text{g m}^{-3}$  som glidande 8-timmarsmedelvärde eller  $180 \mu\text{g m}^{-3}$  som timmedelvärde. Frågan om reaktion 1 förbättrar eller försämrar luftkvaliteten i våra städer förtjänar därför att diskuteras, se Johansson och Forsberg (2005).

Reaktion 1 drivs baklänges av solljus. Kortvägigt ljus spjälkar  $\text{NO}_2$ -molekylen till NO och en syreradikal som i sin tur reagerar med syrgas och bildar ozon. Själva ozonbildningen (reaktion 4) är så snabb att det endast är reaktion 3 som är hastighetsbestämmande.



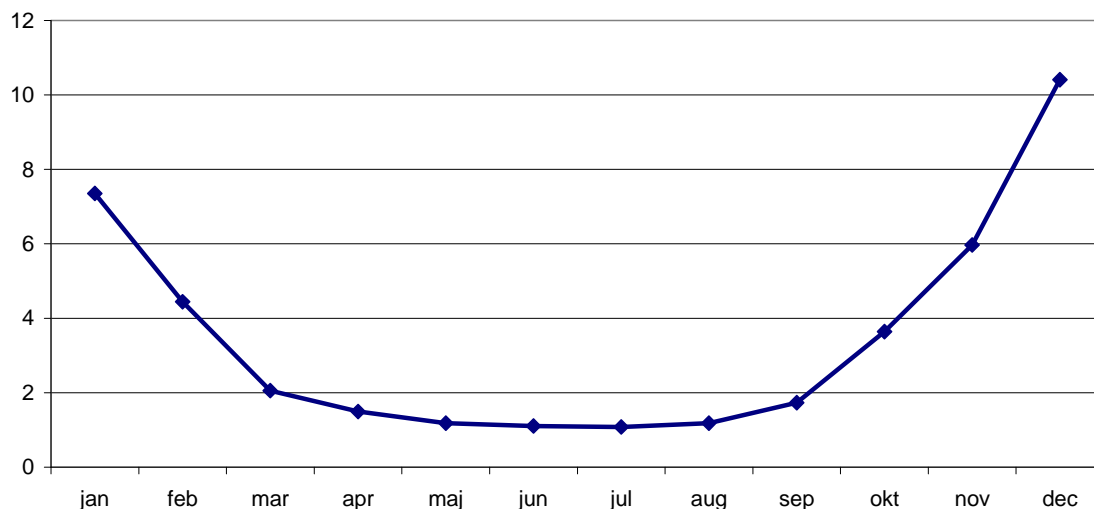
Man kan sammanfatta reaktionerna 1-4 (nr 2 kan försummas) till reaktion 5. Pilen med tecknet för ljus indikerar att högre ljusintensitet driver reaktionen åt vänster.



Fortfarighetstillståndet (steady-state) 5 ger:

$$\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]} = \frac{k_1[\text{O}_3]}{J_{\text{NO}_2}} \quad (6)$$

Figur 1 visar kvoten mellan förbrukningshastigheten av NO enligt reaktion 1 ( $k_1[\text{NO}][\text{O}_3]$ ) och bildningshastigheten av densamma genom reaktion 3 och 4 ( $J_{\text{NO}_2}[\text{NO}_2]$ ). När dessa hastigheter är lika stora (kvoten = 1) så har man nått ett fortfarighetstillstånd (steady-state) enligt ekvation 6. Det har man nästan uppnått under maj – augusti i Figur 1. När kvoten är större än 1 är reaktion 5 förskjutet till vänster jämfört med fortfarighetstillståndet, d.v.s. mot utgångsämnen. Under vintermånaderna oktober till februari är reaktionen mellan NO och ozon (dvs. produktionen av  $\text{NO}_2$ ) 4 – 10 gånger snabbare än fotolysen av  $\text{NO}_2$  (dvs sönderdelningen av  $\text{NO}_2$ ). Livstiden för NO är bara 1 – 2 minuter oavsett årstid, medan livstiden för  $\text{NO}_2$  är i genomsnitt längre än 30 minuter under dessa månader.



**Figur 1.** Månadsmedelvärden av kvoten mellan förbrukningen av NO via reaktion med ozon och bildningen av NO via fotolysen av NO<sub>2</sub> i centrala Stockholm. Värdena gäller för dagtid och är månadsmedelvärden för 5 år (2000 – 2005) baserat på mätningar i urban bakgrundsluft vid Torkel Knutssongatan i Stockholm.

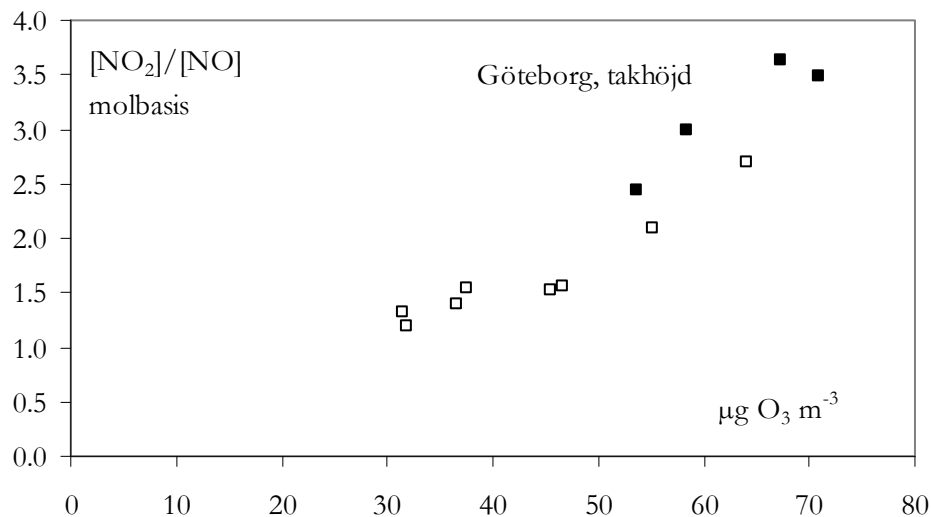
Vid konstant solljus blir då haltkvoten [NO<sub>2</sub>]/[NO] direkt proportionell mot O<sub>3</sub>-halten om fortfarighetstillståndet (steady-state) har uppnåtts. Den kemiluminiscenta reaktionen 1 ger inte så mycket ljus av rätt våglängd att den påverkar fotolysen i reaktion 3.

Vid en ozonhalt av 50 µg m<sup>-3</sup> och solen i zenit blir [NO<sub>2</sub>]/[NO] ≈ 1. Vid högre ozonhalt eller mindre solljus (lägre solhöjd eller mulet väder) ökar kvoten. NO<sub>2</sub>-halten har maximum i tätorter i södra Sverige i januari till februari. Då är i regel även luftens omblandning sämre samtidigt som solen står lågt på himlen. Den låga solintensiteten under denna period (januari-februari) missgynnar dessutom omvandlingen av NO<sub>2</sub> till NO. Att O<sub>3</sub>-halten samtidigt är lägre på vintern, vilket gynnar NO-formen, verkar inte påverka tidpunkten för NO<sub>2</sub>-maximet särskilt mycket. Ozonhalten når vanligtvis sitt maximum under april-maj.

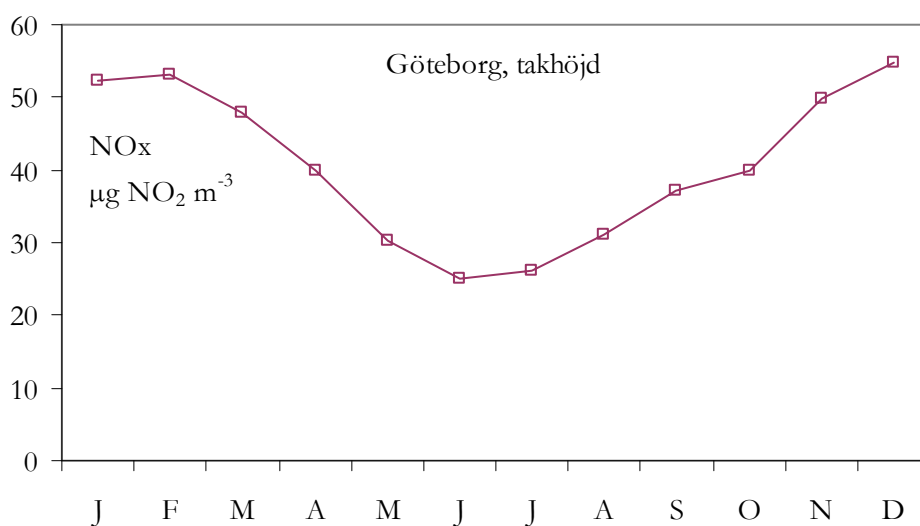
Fotolyshastigheten för reaktion 3 ( $J_{\text{NO}_2}$ ) ändrar sig med solens höjd över horisonten. Dygnsmedelvärdet varierar kraftigt under året i Sverige. I Göteborg står solen som lägst i december (max 9°) och högst i juni (max 55°). Dessutom varierar dagens längd med solhöjden. På vintern är det mörkt både vid rusningstrafiken på morgonen och på eftermiddagen.

Man använder sig ofta av tidsmedelvärden av halter. Eftersom både O<sub>3</sub>-halten och ljusintensiteten varierar kraftigt under dygnet kan man inte använda sig av längre tidsmedelvärden av halterna i ekvation 6. I Figur 2 har kvoten mellan månadsmedelhalterna av NO<sub>2</sub> och NO plottats som funktion av medelozonhalten för Göteborg ovan tak. Man får då ett nästan linjärt samband trots att fortfarighetstillståndet sannolikt endast uppnås under maj – augusti. Regressionslinjens lutning motsvarar ett skenbart värde av  $k_1/J_{\text{NO}_2}$  av 0,09 uttryckt i ppb<sup>-1</sup>.

NO<sub>x</sub>-halten som månadsmedelvärde ovan tak (Femman-huset) varierar med en faktor 2 under året i Göteborg, se Figur 3. NO<sub>2</sub>-andelen av NO<sub>x</sub> i taknivå (Femman) varierade från 54 % (december) till 75 % (juni). Data är hämtade från Miljöförvaltningen Göteborgs Stad (2005) för åren 2000-2005. När solen står lägre på himlen är även luftens omblandning sämre.



**Figur 2.** [NO<sub>2</sub>]/[NO]-kvot som funktion av ozonhalten i takhöjd i centrala Göteborg. Data representerar medelvärdet för var och en av de 12 kalendermånaderna under perioden 2000-2005. Data är hämtade från Miljöförvaltningen Göteborgs Stad (2005). Månaderna maj till augusti, när det är troligast att man har steady-state, har markerats med fyllda fyrkanter



**Figur 3.** NO<sub>x</sub>-halt som funktion av kalendermånad i takhöjd i centrala Göteborg. Data representerar medelvärdet för var och en av de 12 kalendermånaderna under perioden 2000-2005. Data är hämtade från Miljöförvaltningen Göteborgs Stad (2005).

Om NO oxideras till NO<sub>2</sub> av något annat än O<sub>3</sub> (exempelvis radikaler såsom HOO<sup>·</sup> eller ROO<sup>·</sup>) i reaktion 1 så kan cirkeln brytas och ozon produceras. Denna ozonbildning är långsam (timmar) och kan försummas i svenska städer. Langner m. fl. (2004) har gjort beräkningar av marknära ozonhalter i Västra Götalands län som visar att halterna inte är markant högre i tätorten än strax utanför. I själva verket minskar ozonhalterna i de centrala delarna av Stockholm, Göteborg och Malmö på grund av att förbrukning via reaktionen med NO är viktigare än bildningen av ozon.

Bildning av ozon i städer med dålig ventilation förekommer i länder som ligger närmare ekvatorn än vad Sverige gör. Clapp och Jenkin (2001) har i södra England visat att det finns ett lokalt bidrag till ozonbildningen som är korrelerat med NO<sub>x</sub>-halten. Utsläppen i städerna är källan till nästan all marknära ozon.

NO<sub>2</sub> kan även oxideras till sin mest stabila form, salpetersyra (HNO<sub>3</sub>). Kunskapen om denna oxidation i tätorter är i det närmaste begränsad till modellberäkningar (Ferm m.fl. 2005). Denna reaktion är liksom ozonproduktionen så långsam att man inte behöver ta hänsyn till den när man studerar växelverkan mellan NO<sub>x</sub> och ozon i tätorter. NO och NO<sub>2</sub> kan även reagera med varandra och bilda HNO<sub>2</sub>. Halten HNO<sub>2</sub> ingår i halten NO<sub>x</sub> både när den mäts med kemiluminiscent instrument och med diffusiva provtagare. I förhållande till NO<sub>x</sub>-halten i tätorter är HNO<sub>2</sub>-halten mycket liten. HNO<sub>2</sub> fotolyseras dessutom under dagtid (Sjödén och Ferm, 1985).

Om O<sub>3</sub> inte bryts ned på annat sätt än genom reaktion med NO så blir summan av ozonhalten och halten sekundärt bildad NO<sub>2</sub> konstant.

## **1.2 Andelen direktemitterad NO<sub>2</sub>'s påverkan på luftkvaliteten**

### **1.2.1 Steady-state**

Här används begreppet steady-state (fortfarighetstillstånd) för att beskriva situationen som uppstår när NO<sub>x</sub>-halten och ljusintensiteten är konstanta och ingen ytterligare tillförsel av ozon sker under så lång tid att halterna av NO, NO<sub>2</sub> och O<sub>3</sub> hinner stabilisera sig (några minuter). Man uppnår därför inte ett steady-state i gaturummet, möjligtvis i en urban bakgrund ovan tak, men väl på landsbygden långt från NO<sub>x</sub>-källor. Det finns emellertid en anledning att använda begreppet steady-state här. Vid steady-state erhåller man den maximala [NO<sub>2</sub>]/[NO<sub>x</sub>]-kvoten som kan uppnås vid en viss ljusintensitet, NO<sub>x</sub>-halt och bakgrundshalten av O<sub>3</sub>. Fortfarighetstillståndet används inte här för att beräkna halterna vid en viss situation, utan för att jämföra hur en parameter, nämligen emissionens NO<sub>2</sub>-andel, påverkar halterna när övriga parametrar hålls konstanta.

Direktemitterad NO och NO<sub>2</sub> späds snabbt ut efter emissionen från avgasröret eller skorstenen och blandas med luft som innehåller NO och NO<sub>2</sub> som kommer både från mer avlägsna källor i tätorten och från bakgrundsluften utanför tätorten. Bakgrundsluften innehåller även ozon som kontinuerligt bryts ned vid kontakt med NO. Dynamiken för omblandningen påverkar kontakttiden och därmed hur långt oxidationen hinner vid en viss tidpunkt. Dynamiken påverkar däremot inte de halter som kommer att råda när reaktionerna uppnått ett steady-state. Formlerna för hur halterna av primärt och sekundärt ursprung påverkar fortfarighetstillståndet blir enklare om man räknar på molbasis. Följande gäller då; NO<sub>2</sub>-halten kan beräknas ur den halt som erhålls från den direktemitterade kvävedioxiden ([NO<sub>2</sub>]p) plus den regionala bakgrundshalten ([NO<sub>2</sub>]b), plus den halt som bildas genom reaktion 1 ([NO<sub>2</sub>]s), minus den NO<sub>2</sub>-halt som försvinner genom reaktion 3 ([NO]s). Index p betecknar primär, s sekundär och b regional bakgrund.



På liknande sätt beräknas NO-halten vid steady-state ur den direktemitterade kvävemonoxiden ( $[NO]_p$ ), plus bakgrundhalten ( $[NO]_b$ ), minus den halt som omvandlas i reaktion 1 dvs den sekundärt bildade  $NO_2$ -halten ( $[NO_2]_s$ ), plus den NO-halt som bildas sekundärt genom reaktion 3 ( $[NO]_s$ ).

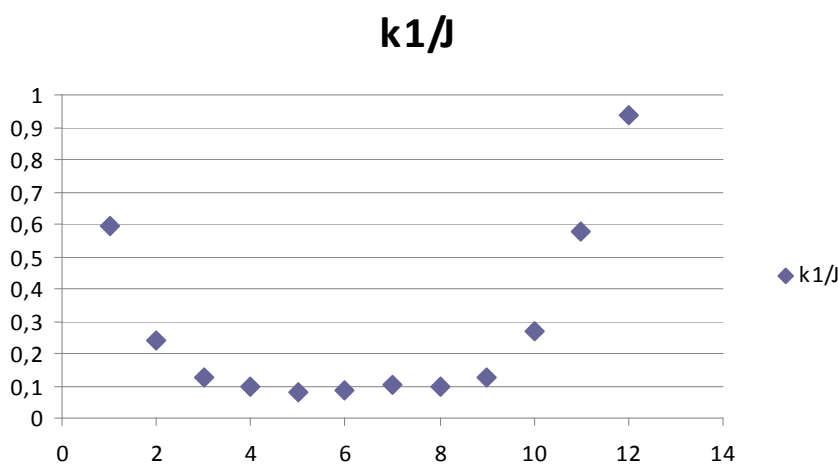
Ozonhalten beräknas ur den regionala bakgrundhalten, dvs den halt man skulle haft i provpunkten om varken NO eller  $NO_2$  emitterats i tätorten ( $[O_3]_b$ ), minus den ozonhalt som omvandlas i reaktion 1 ( $[NO_2]_s$ ), plus den  $O_3$ -halt som bildas genom reaktion 3 och 4 ( $[NO]_s$ ).

Nettoproduktionen av  $NO_2$  ( $[NO_2]_s - [NO]_s$ ) vilken är lika med nettoförlusten av NO (och nettoförlusten av  $O_3$ ) kan nu beräknas ur ekvation 6. I ekvation 7 har uttrycken för  $NO_2$ , NO och  $O_3$  satts in i ekvation 6. Ekvation 7 gäller under förutsättning att varken uttrycken inom parenteserna eller de enskilda halterna blir negativa.

$$\frac{([NO_2]_p + [NO_2]_b + [NO_2]_s - [NO]_s)}{([NO]_p + [NO]_b - [NO_2]_s + [NO]_s)} = \frac{k_1}{J_{NO_2}} ([O_3]_b - [NO_2]_s + [NO]_s) \quad (7)$$

Genom att sätta in den regionala bakgrundhalten av NO,  $NO_2$  och  $O_3$  och halterna orsakad av primäremissionen av NO och  $NO_2$  samt ett värde på  $k_1/J_{NO_2}$ , så kan man beräkna nettoproduktionen av  $NO_2$  ( $[NO_2]_s - [NO]_s$ ) och därmed  $[NO_2]$ ,  $[NO]$  och  $[O_3]$  vid steady-state.

Om det är molnfritt när solen står som högst vid sommarsolståndet i Göteborg blir  $k_1/J_{NO_2}$  endast 0,05. Kvoten ökar ju mörkare det blir. I verkligheten varierar  $k_1/J_{NO_2}$  inte bara med tiden utan påverkas även av den skugga som husfasader ger. Grawe m. fl. (2007) har visat vad effekten av att halva gaturummet befinner sig i skugga har för effekt på  $NO_2$ - och  $O_3$ -koncentrationerna. I räkneexemplen i denna rapport har två värden på  $k_1/J_{NO_2}$  i ekvation 7 använts, nämligen 0,1 ppb<sup>-1</sup> (representerande sommarmånaderna) och 0,5 (vintermånader). Beräknade värden på  $k_1/J_{NO_2}$  som funktion av månaden visas i Figur 4. Värdet 0,1 stämmer för övrigt bra med  $[NO_2]/([NO] \cdot [O_3])$  för sommarmånaderna i Figur 2.

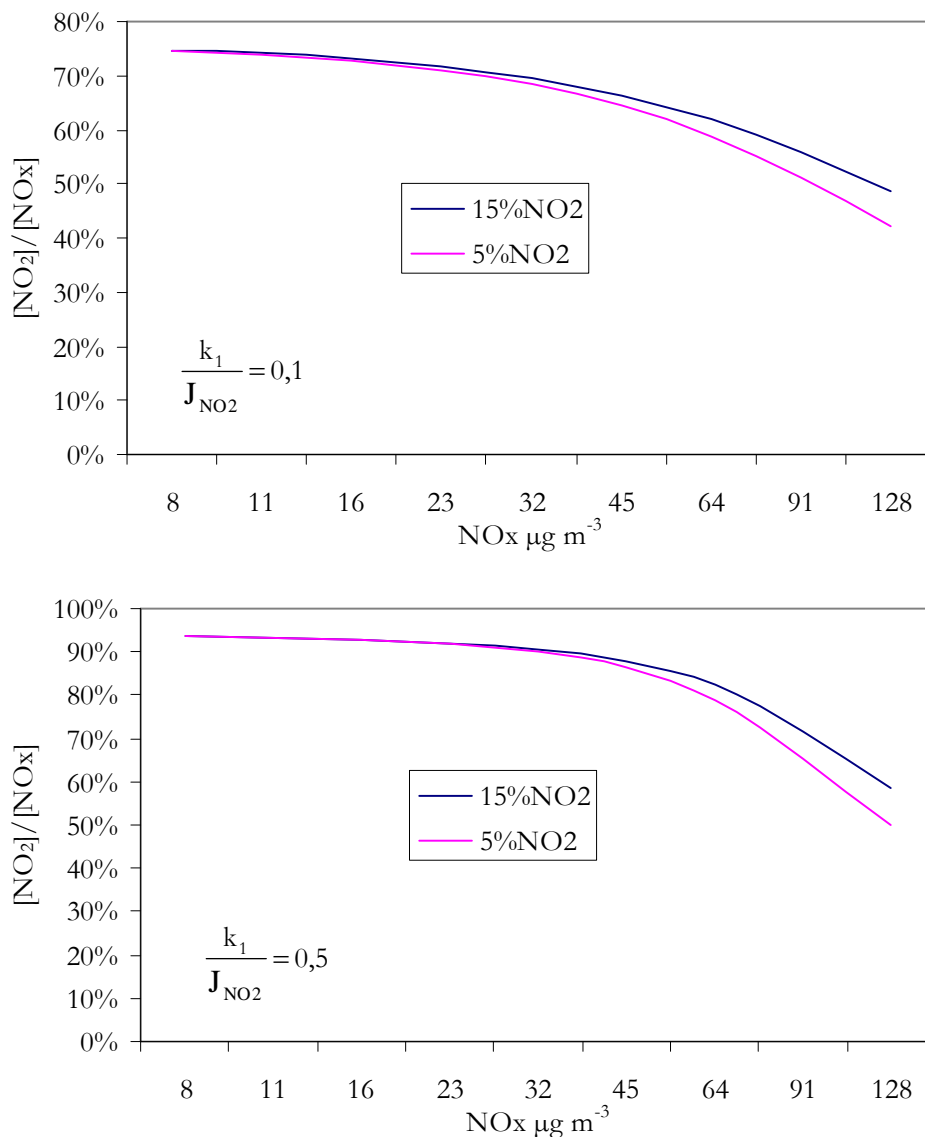


Figur 4. Beräknade värden för  $k_1/J_{NO_2}$  (ppb<sup>-1</sup>) i Stockholm som funktion av månaden.

När luften från bilarnas avgasrör eller från en förbränningsanläggnings skorsten kommer ut i atmosfären så blandas den och späds med ozonhaltig luft innehållande lite NO och  $NO_2$ . Detta kan illustreras med hjälp av ett exempel. I exemplet är luftens bakgrundshalt av ozon 30 ppb (60  $\mu g$

m<sup>-3</sup>). NOx-halten i bakgrundsluften är 6,9 µg m<sup>-3</sup> (räknat som NO<sub>2</sub>, varav 5 som NO<sub>2</sub> och 1,9 som NO).

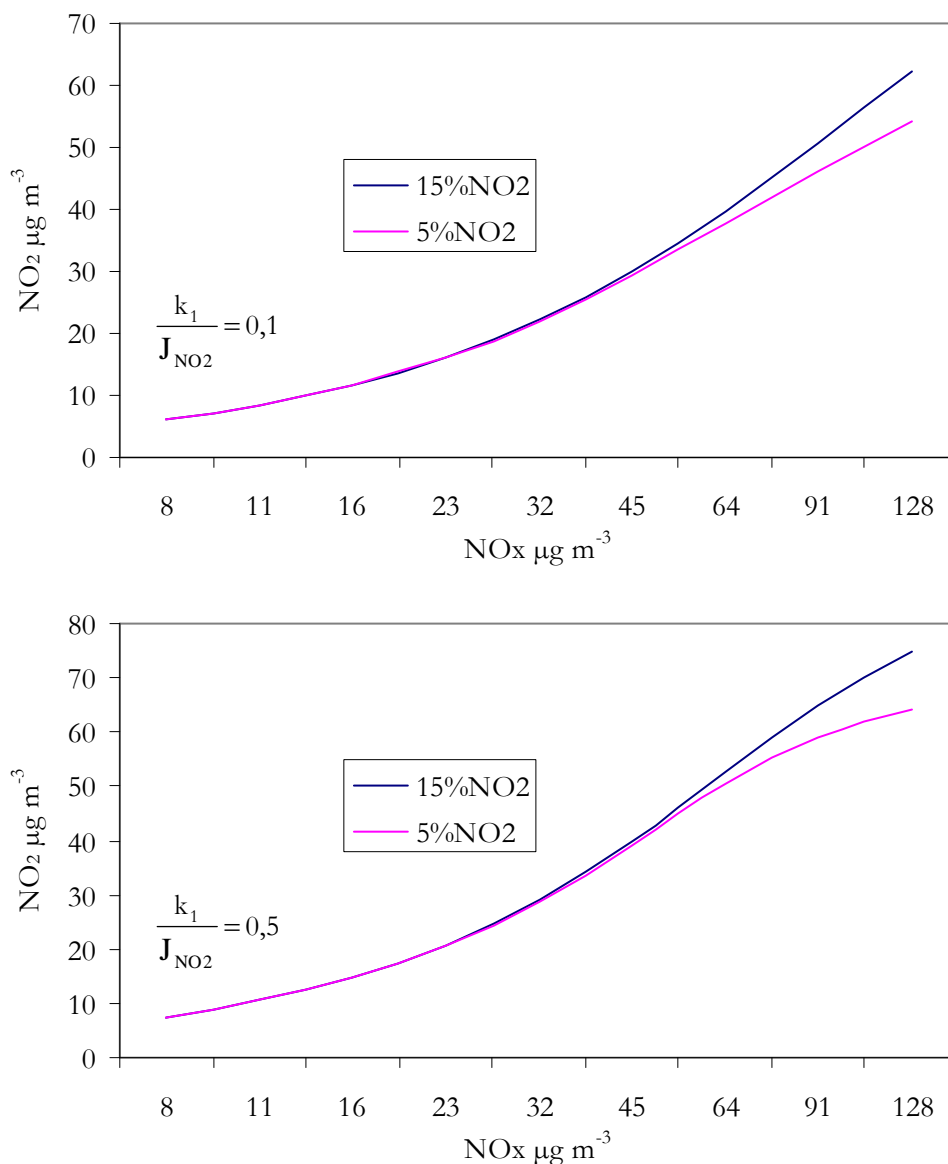
I avgasröret är [NO<sub>2</sub>]/[NO<sub>x</sub>]-kvoten låg (ca 5-15 %). När avgaserna blandas ut med ozonhaltig luft innehållande en låg halt NO<sub>x</sub> så sjunker NO<sub>x</sub>-halten samtidigt som [NO<sub>2</sub>]/[NO<sub>x</sub>]-kvoten stiger. Ekvation 7 används för att beräkna halterna vid olika utspädning. Detta åskådliggörs i Figur 5 där [NO<sub>2</sub>]/[NO<sub>x</sub>]-kvoten vid steady-state har plottats mot NO<sub>x</sub>-halten för 5 % och 15 % primäremission av NO<sub>2</sub> samt för två olika ljusintensiteter representerande sommar och vinter.



**Figur 5.** [NO<sub>2</sub>]/[NO<sub>x</sub>]-kvoten vid steady-state vid en viss bakgrundshalt av O<sub>3</sub> och NO<sub>x</sub>, som funktion av NO<sub>x</sub>-halten för två olika emissionsscenarioer, nämligen 5 % och 15 % NO<sub>2</sub>-andel. Beräkningarna är gjorda för två olika värden på ljusintensitet och temperatur ( $k_1$ ), representerande sommar (överst) och vinter (underst).

En logaritmisk skala har använts för NO<sub>x</sub>-halterna för att krympa skalan när koncentrationsgradienten är hög, dvs när man närmar sig källan och går mot höger längs x-axeln.

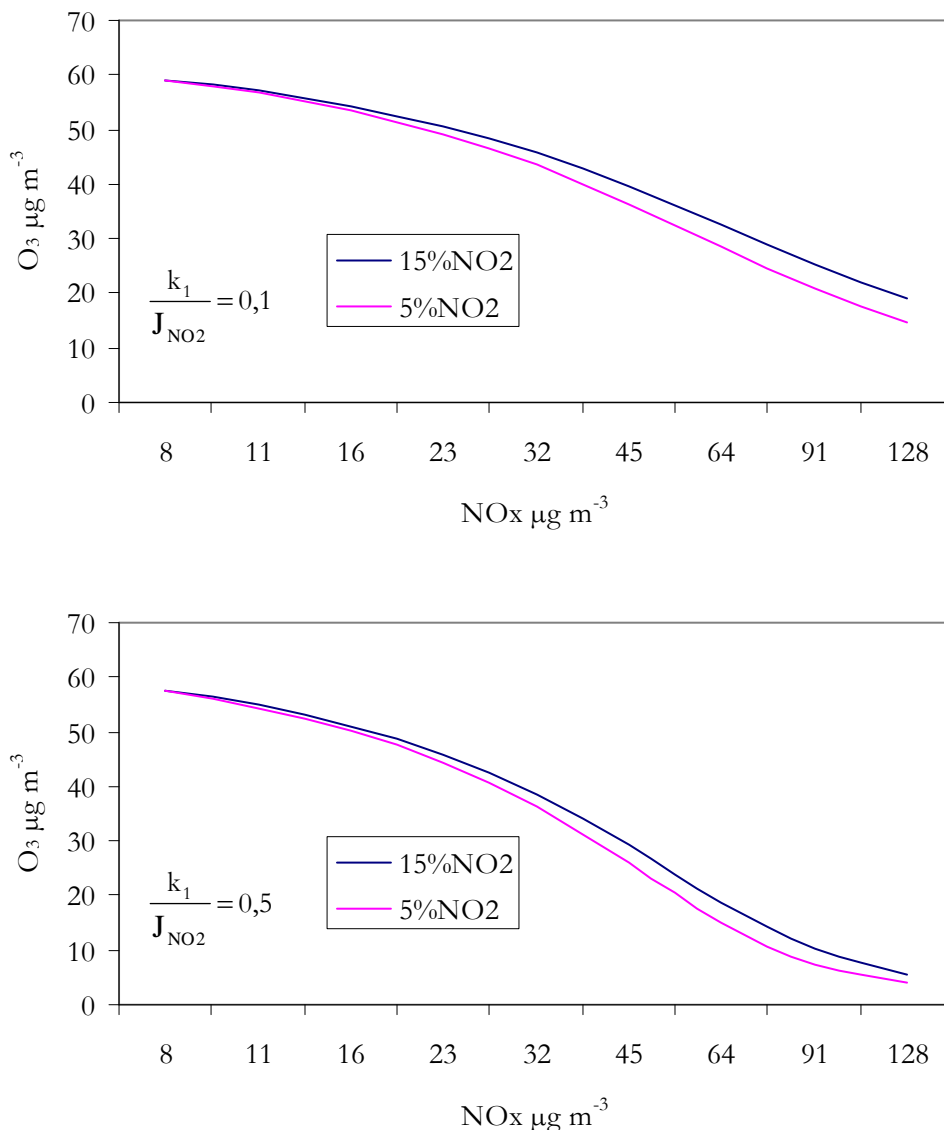
Den logaritmiska skalan vidgar skalan när koncentrationsgradient är låg, dvs när man rör sig mot bakgrundsområdena till vänster längs x-axeln. Kvoterna går mot 5 % respektive 15 % när man närmar sig källan till höger i diagrammet. När man närmar sig bakgrundsområdet går  $[NO_2]/[NO_x]$ -kvoten mot ett konstant värde som blir oberoende av  $NO_2$ -andelen i emissionen.



**Figur 6.** Koncentrationen av  $NO_2$  vid steady-state och en viss bakgrundshalt av  $O_3$  och  $NO_x$ , som funktion av  $NO_x$ -halten för två olika emissionsscenarier, nämligen 5 % och 15 %  $NO_2$ -andel. Beräkningarna är gjorda för två olika värden på ljusintensitet och temperatur ( $k_1$ ), representerande sommar (överst) och vinter (underst).

$NO_2$ -halten i samma räkneexempel visas i Figur 6. Figuren visar att  $NO_2$ -andelen i emissionen inte påverkar  $NO_2$ -halten nämnvärt vid steady-state vid de  $NO_2$ -halter som normalt uppmäts inom t.ex. Urbanmättnätet ( $15-20\ \mu g\ m^{-3}$  som dygnsmedelvärde). Detta har tidigare konstaterats av Johansson och Forsberg (2005).

En ökad NO<sub>2</sub>-andel för en given NO<sub>x</sub>-emission medför naturligtvis att NO-emissionen blir lägre. Eftersom NO förbrukar ozon måste det innebära en mindre ozonförbrukning, dvs en högre ozonhalt. Ozonhalten vid steady-state som funktion av NO<sub>x</sub>-halten visas i Figur 7. Vid en NO<sub>x</sub>-halt där NO<sub>2</sub>-halterna inte påverkas av andelen NO<sub>2</sub> i emissionen (t. ex. 32 µg NO<sub>x</sub> m<sup>-3</sup>, se Figur 6) påverkas däremot ozonhalten.



**Figur 7.** Koncentrationen av O<sub>3</sub> vid steady-state och en viss ljusintensitet och bakgrundshalt av O<sub>3</sub> och NO<sub>x</sub> som funktion av NO<sub>x</sub>-halten för två olika emissionsscenarioer, nämligen 5 % och 15 % NO<sub>2</sub>-andel. Beräkningarna är gjorda för två olika värden på ljusintensitet och temperatur ( $k_1$ ), representerande sommar (överst) och vinter (underst).

Långt från källan (låga NO<sub>x</sub>-halter) fluktuerar inte halterna så hastigt med tiden och de är då nära steady-state-halterna.

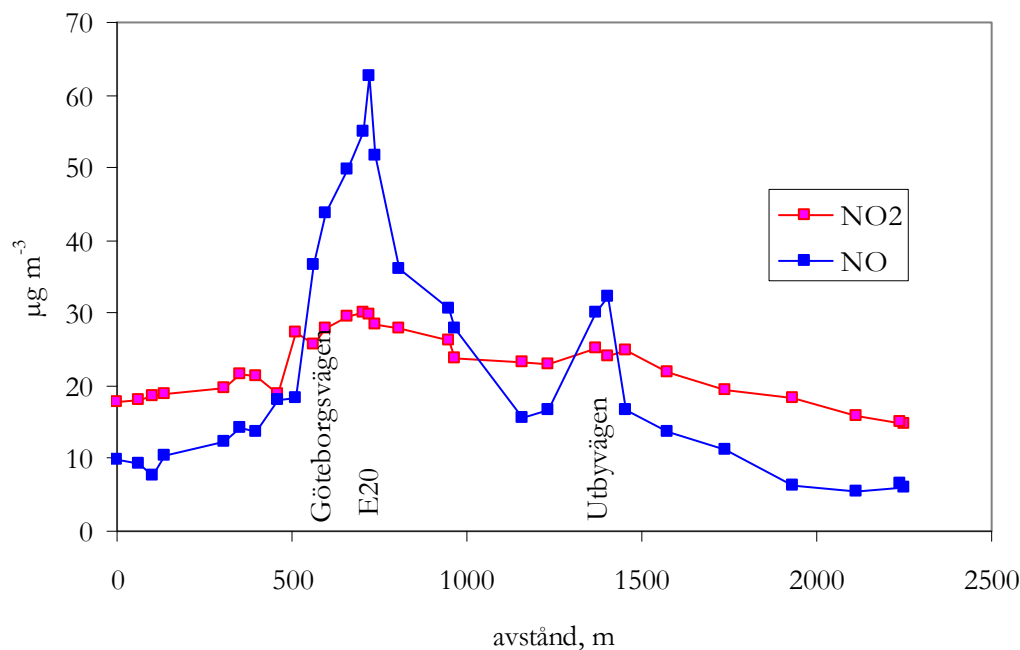
I en tätort har man både punktkällor (ex. skorstenar) och linjekällor (vägtrafik), som påverkar haltsituationen i en viss mätpunkt. Man får därför en urban bakgrundshalt (från källor i tätorten som ligger långt från mätpunkten) som överlagras av mer lokala (närliggande) källor. I Figurerna 5 - 7 är det inte avstånd till källan på x-axeln utan NO<sub>x</sub>-halter. Figurerna kan därför appliceras på en tätort för att beräkna hur långt oxidationen av NO till NO<sub>2</sub> kan gå för en viss NO<sub>x</sub>-halt.

### 1.2.2 Non steady-state

NO- och NO<sub>2</sub>-halterna sjunker mycket snabbt med tiden utanför avgasröret på grund av den mycket snabba utspädning som sker där. Haltändringarna p.g.a. reaktion 1 är inte alls lika snabba, eftersom hastighetskonstanten för den reaktionen inte är särskild hög och att det råder brist på ozon utanför avgasröret. Man får därför en relativt långsam oxidation i början. När bristen på ozon avtar (ungefär när NO<sub>x</sub>-halterna börjar ”ta sig in på skalan” i Figur 5 – 6 så kommer NO<sub>2</sub>-halten (och [NO<sub>2</sub>]/[NO<sub>x</sub>]-kvoten) att ligga under respektive steady-state-halt. Steady-state-halten kan därför ses som en övre gräns för [NO<sub>2</sub>]/[NO<sub>x</sub>]-kvoten. Både NO- och O<sub>3</sub>-halterna kommer att vara högre än de som beräknats vid steady-state. Ju längre från källorna man kommer desto närmare steady-state-halten kommer man att nå. Det är halterna vid steady-state som beräknats och inte reaktionshastigheten. Skillnaden mellan aktuell halt och steady-state-halten är dock den drivande kraften som påverkar reaktionshastigheten.

Nära källorna är koncentrationsgradienterna kraftiga och mätstationens placering får därför en mycket stor betydelse för mätresultatet. För att studera långtidstrender bör mätstationen därför placeras långt från källorna. Ibland har dock mätningarna ett annat syfte, till exempel vid jämförelse med miljökvalitetsnormer, och de placeras då närmare källorna. Följande exempel belyser detta.

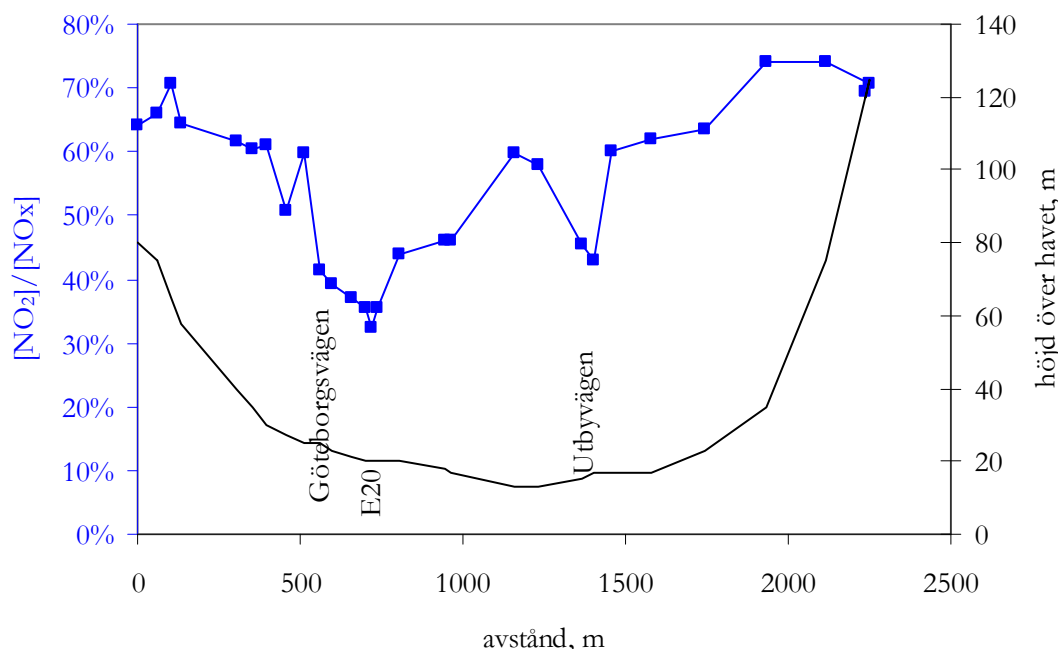
NO<sub>x</sub>-halten mättes med diffusionsprovtagare ca 2,5 meter ovan mark i en dalgång vinkelrätt mot tre vägar under 18 dagar i februari 1997. Resultaten visas i Figur 8.



Figur 8. NO- och NO<sub>2</sub>-halter som funktion av avståndet längs mätsträckan tvärs dalgången i Sävedalen utanför Göteborg.

Figuren visar tydligt skillnaden mellan en primär förorening (NO) och en som till största delen är sekundär (NO<sub>2</sub>). I en tätort får man en gradvis blandning mellan nyligen emitterade emissioner av NO och NO<sub>2</sub>, som varit i kontakt med ozon under några sekunder och som befinner sig mycket långt från ett steady-state, och luft som innehåller lite äldre emissioner som varit i kontakt med ozon under flera minuter och befinner sig närmare ett steady-state. I Figur 8 kan man se en liten ökning av NO<sub>2</sub>-halten kring den vältrafikerade E20 (hög hastighet) och den mindre trafikerade Utbyvägen (låg hastighet), men den är inte särskilt påtaglig, vilket kan bero på att en stor andel av NO<sub>2</sub>-halten kan betraktas som urban bakgrundshalt.

Den uppmätta [NO<sub>2</sub>]/[NO<sub>x</sub>]-kvoten visas i Figur 9. I figuren har även dalgångens höjdprofil lagts in. [NO<sub>2</sub>]/[NO<sub>x</sub>]-kvoten varierar mellan 32 % (E20), 43 % (Utbyvägen) och 74 % som högsta värde. Punkterna längst till höger i figuren ligger på ett berg och relativt långt från vägar. Punkterna längst till vänster ligger på en brant sluttning och det finns gott om vägar kors och tvärs.



**Figur 9.** [NO<sub>2</sub>]/[NO<sub>x</sub>]-kvoten (vänster axel) som funktion av avståndet längs mätsträckan tvärs dalgången i Sävedalen. Höjdprofilen är inlagd (höger axel).

Bakgrundshalten av ozon och kvävedioxid under denna period var 58,5 µg m<sup>-3</sup> respektive 8,9 µg m<sup>-3</sup> vid EMEP-stationen Rörvik. EMEP's (ett program under konventionen för "Long-range Transboundary Air Pollution for international co-operation to solve transboundary air pollution problems") svenska del finansieras av Naturvårdsverket.

NO-halten mättes inte på Rörvik, men ett värde av 0,7 (som µg NO<sub>2</sub> m<sup>-3</sup>) har antagits. Denna halt är för övrigt mycket liten i förhållande till uppmätta halter i dalgången. Om man vidare antar att  $k_1/J_{NO_2}$  i ekvation 7 är 0,5 ppb<sup>-1</sup> och att emissionens NO<sub>2</sub>-andel är 5 % så kan [NO<sub>2</sub>]/[NO<sub>x</sub>]-kvoten vid steady-state beräknas. Man stoppar då in halter baserade på uppmätt NO<sub>x</sub>-halt i ekvation 7. Den beräknade [NO<sub>2</sub>]/[NO<sub>x</sub>]-kvoten vid steady-state varierar mellan 66 % (vid den lägsta uppmätta [NO<sub>2</sub>]/[NO<sub>x</sub>]-kvoten = 32 %, se Figur 9) och 92 % (vid den högsta uppmätta [NO<sub>2</sub>]/[NO<sub>x</sub>]-kvoten = 74 %, se Figur 9). Beräkningarna ger då både en NO- och en NO<sub>2</sub>-halt vid

steady-state. Vid både den högsta och lägsta uppmätta  $[\text{NO}_2]/[\text{NO}_x]$ -kvoten erhålls en lägre uppmätt  $[\text{NO}_2]/[\text{NO}_x]$ -kvot än den beräknade, vilket betyder att steady-state inte har uppnåtts.

Långtidsmedelvärdena i Figur 2 ger ett nästan konstant skenbart värde på  $K_1/J_{\text{NO}_2}$  av  $0.1 \text{ ppb}^{-1}$  under hela året om man antar steady-state. Om detta värde används istället för  $0.5 \text{ ppb}^{-1}$  för beräkningarna ovan så stämmer beräkningarna nästan precis med observationerna i punkten med lägst  $[\text{NO}_2]/[\text{NO}_x]$ -kvot uppe på berget.

Det verkar således som om mätpunkterna som ligger långt från källor i dalgången visar liknande samband som mätstationen ovan tak i centrala Göteborg. Om ljusintensiteten,  $\text{NO}_x$ -halten och ozonhalten varit relativt konstanta i ett par minuter så ska man enligt hastighetskonstanterna för reaktionerna befinna sig nära ett steady-state. Vid måttliga  $\text{NO}_x$ -halter ska då inte  $\text{NO}_2$ -halten påverkas av  $\text{NO}_2$ -andelen i utsläppen enligt Figur 6. Ozonhalten kommer däremot att påverkas av källornas  $\text{NO}_2$ -andel enligt Figur 7. För mätpunkterna närmare källorna har inte all  $\text{NO}$  hunnit oxideras till  $\text{NO}_2$  ännu och man befinner sig relativt långt från ett steady-state.  $\text{NO}_2$ -halten nära källan kan dock påverkas av den primära  $\text{NO}_2$  emissionen. Luften blandas dock med luft från mer avlägsna källor. Om den urbana bakgrunden är av betydande storlek såsom i Figur 8 kan det då vara svårt att se någon effekt av utsläppens  $\text{NO}_2$ -andel på  $\text{NO}_2$ -halten. Ju närmare källan man kommer desto större påverkan får utsläppens  $\text{NO}_2$ -andel på  $\text{NO}_2$ -halten.

Oberoende av om steady-state nåtts eller inte så bör den sekundärt bildade  $\text{NO}_2$ -halten ( $[\text{NO}_2]_s - [\text{NO}]_s$ ) plus ozonhalten ( $[\text{O}_3]_b - ([\text{NO}_2]_s + [\text{NO}]_s)$ ) vara konstant för en viss tidpunkt såvida inte ozon bildas genom fotokemiska reaktioner i tätorten. Tyvärr mättes inte ozonhalten tvärs dalgången.

### 1.2.3 Nattetid

När det inte finns något kortvägigt ljus sker inte reaktion 3. Något steady-state kan man därför inte tala om.  $[\text{NO}_2]/[\text{NO}_x]$ -kvoten går då mot 100 % för  $\text{NO}_x$ -halter som är lägre än bakgrundshalten av ozon.

Man behöver inte konstruera en ny formel för atmosfärkemin nattetid. Ju mörkare det blir desto högre värde på  $k_1/J_{\text{NO}_2}$  i formel 7 måste man använda. Vid värden större än 1 så blir figurer motsvarande Figur 5 - 7 nästan oberoende av värdet på  $k_1/J_{\text{NO}_2}$ .

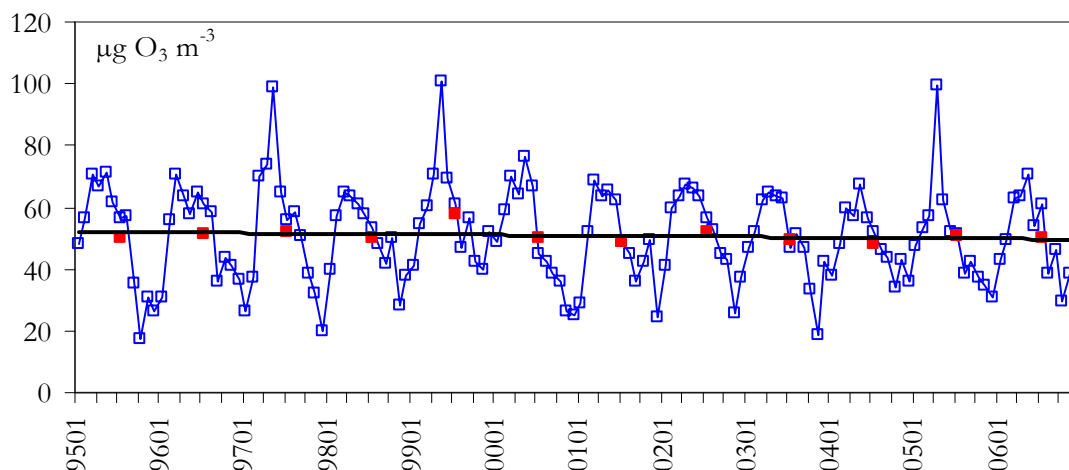
Ett högt  $k_1/J_{\text{NO}_2}$  värde ger en mer distinkt övergång (knyck i kurvan) mellan sluttillståndet för låga  $\text{NO}_x$ -halter, där  $\text{NO}_2$ -andelen inte påverkar resultatet i Figur 5 och 6, och sluttillståndet för höga halter, där  $\text{NO}_2$ -andelen har stor betydelse.

$\text{NO}_2$ -halten i emissionen får ingen påverkan alls på  $\text{NO}_2$ -halten nattetid om reaktion 1 fullbordats och det fortfarande finns ozon.  $\text{NO}_2$ -halten i emissionen påverkar dock ozonhalten.

## 1.3 Ozonhaltens betydelse

Om exempelvis bakgrundshalten av ozon ökar och ljusintensiteten är oförändrad eller lägre så ökar  $\text{NO}_2$ -halterna vid steady-state. Simmonds m. fl. (2004) och Derwent m. fl. (2004) har visat att bakgrundshalterna av ozon ökat och att detta beror på en interkontinental transport. På vissa platser i bakgrundsluft i Sverige så kan man se en svagt uppåtgående trend av  $\text{O}_3$ -halten medan man på andra platser har en svagt nedåtgående trend. Ett exempel från Gårdsjön på svenska västkusten ca 15 km från öppet hav visas i Figur 10. Denna station har valts eftersom mätningarna är gjorda

med diffusionsprovtagare. Ozonhalten har sjunkit vid Gårdsjön med ca 0,5 % per år i genomsnitt sedan 1995, vilket är lägre än mätosäkerheten.

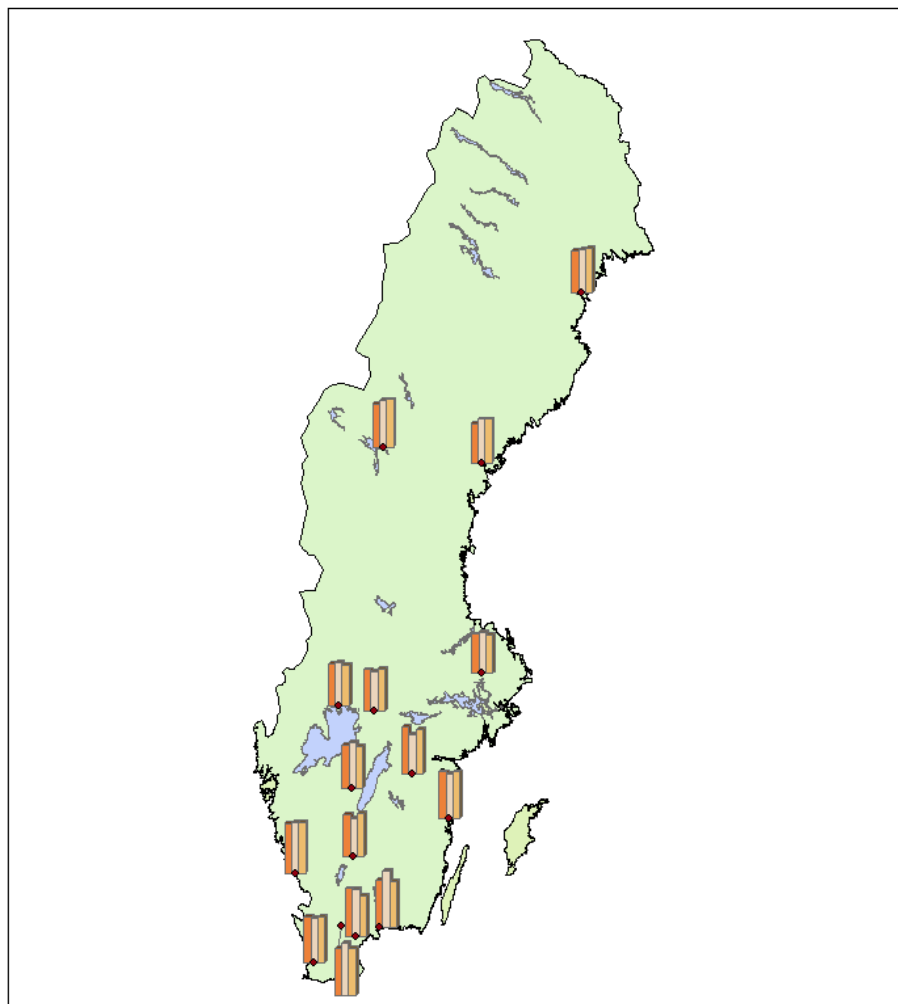


**Figur 10.** Ozonhalter vid IM-ytan (International Cooperative Programme (ICP) on Integrated Monitoring of Air Pollution Effects on Ecosystems vars svenska del finansieras av Naturvårdsverket) i Gårdsjön. Röda fyrkanter visar kalenderårsmedelvärden.

Ozonhalten i tätorten styrs ju inte enbart av bakgrundshalten utan framförallt av hur mycket ozon som omvandlats i reaktion med NO. En minskad NO-emission leder därför till högre ozonhalter vilket kan påskynda bildningen av NO<sub>2</sub> (Johansson och Forsberg 2005). Omvänt så är det endast O<sub>3</sub>-halten som påverkas i en mätpunkt som ligger långt från källorna om NO<sub>2</sub>-andelen i emissionen ändras. Tyvärr finns det mycket få mätningar av ozonhalter med hög tidsupplösning i gaturum för att verifiera detta.

Mätningar av O<sub>3</sub> med diffusionsprovtagare i urban- och regional bakgrund har dock genomförts i flera tätorter under många år under sommarhalvåret. Ett exempel visas i Figur 11. Halterna är som sommarhalvårsmedelvärden i genomsnitt lika höga i tätorten som på bakgrundsstationerna. Detta gäller även i taknivå i en storstad som Stockholm, trots att utsläppen av NO<sub>x</sub> är stora även sommartid (Burman & Eneroth, 2007). Det kan delvis bero på att NO<sub>x</sub>-halterna är lägre under sommarhalvåret på grund av att luftens omblandning är bättre och utsläppen är något lägre (p.g.a. t.ex. mindre förbränning och avsaknad av kallstarter) samt att depositionen av ozon kan vara högre på bakgrundsstationerna än i tätorten under växtsäsongen särskilt nattetid p.g.a. markinversion. Sommarhalvåret 2000 var dock inte extremt om man jämför sommarhalvårsmedelvärdena vid Gårdsjön mellan 1995 och 2007.





**Figur 11.** Medelhalter av ozon under sommarhalvåret 2000 i tätort (vänster stapel) och på två bakgrundsstationer utanför tätorten (mittenstapeln och höger stapel). Halterna varierar mellan 50 och  $70 \mu\text{g m}^{-3}$ .

## 2 Mätningar

Inom Urbanmättnätet har  $\text{NO}_2$ -halter i urban bakgrundsluft i tätorter normalt tidigare endast mätts under vinterhalvåret som dygnsmedelvärde med volymetrisk provtagning på ett impregnerat filter (Ferm och Sjödin, 1992). Sedan införandet av miljökvalitetsnormer (MKN) för utomhusluft (SFS 2001:527) har fler och fler kommuner dock övergått till mätningar under kalenderår, eftersom MKN föreskriver det.  $\text{NO}_2$ -halten mäts vanligen som månadsmedelvärde parallellt på två bakgrundsstationer i olika väderstreck från tätorten. Här har mätresultat från tre Urban-stationer valts att presenteras, nämligen Karlstad och Falkenberg (6 år), samt Piteå (2 år). Här mätes  $\text{NO}_2$ -halten även under sommarhalvåret både i tätorten och på bakgrundsstationerna som månadsmedelvärde med diffusionsprovtagare (Ferm och Svanberg, 1998). Även ozonhalten mätes under hela året både i tätorten och bakgrundsstationerna som månadsmedelvärden med

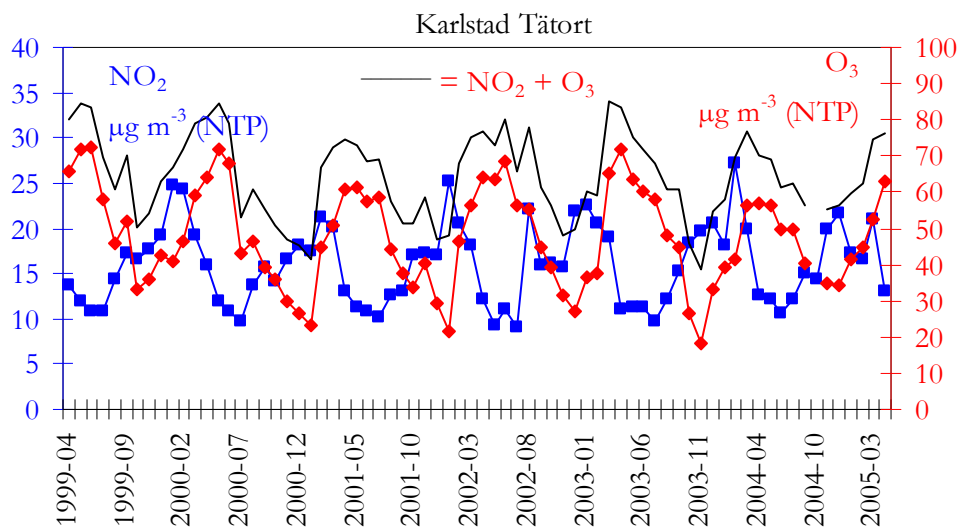
diffusionsprovtagare (Ferm, 2001 och Sjöberg m. fl. 2001). Ett foto från stationen i Karlstad visas i Figur 12.



**Figur 12.** Diffusionsprovtagare monterade på en husfasad vid torget i Karlstad.

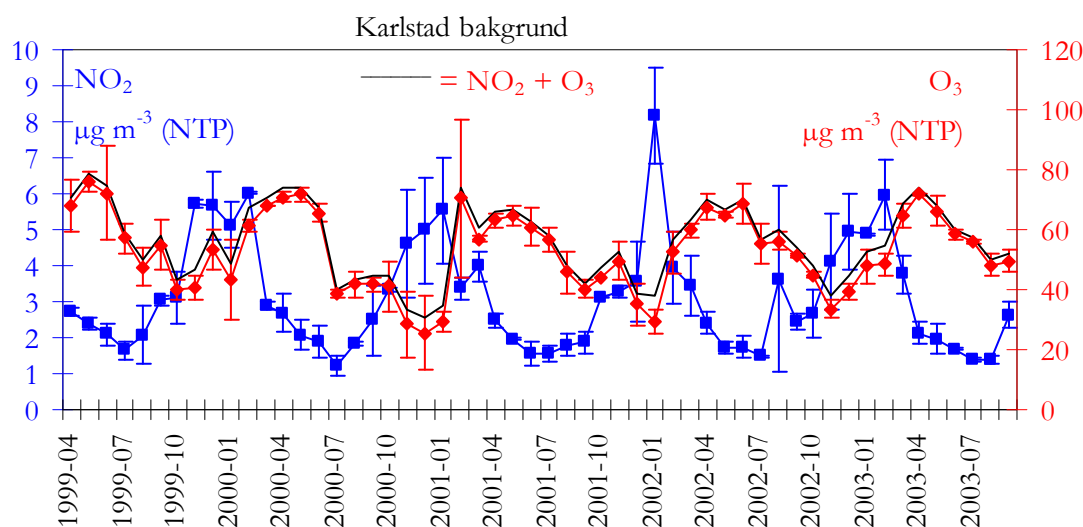
### **3 Resultat**

Tyvärr finns det inga NO-mätningar i de mindre tätorterna. Utvärderingen får därför koncentreras till NO<sub>2</sub> och O<sub>3</sub>. Figur 13 visar månadsmedelvärden av halterna NO<sub>2</sub> och O<sub>3</sub> inne i Karlstad centrum under 6 år. NO<sub>2</sub>-halten är högst på vintern då omblandningen är sämst. O<sub>3</sub>-halten är vanligen högst på våren till följd av den ökade solinstrålningen, i kombination med en hög halt kolväten som ackumulerats under vintern, samt på grund av att stratosfäriskt ozon blandas ner i troposfären under våren. Årstidsvariationen i ozonhalterna är mycket större än årstidsvariationen för kvävedioxid. Summan av deras halter (på molbasis) varierar därför med ett mönster som mest liknar ozonhaltens. Det bör dock observeras att i alla fall för Stockholm och Göteborg sker flest överskridanden av gränsvärdet avseende dygnsmedelvärde för NO<sub>2</sub> under senvintern och våren. Många överskridanden sker under april och maj på grund av att ozonhalterna är som högst denna tid. För mindre kommuner med mindre påverkan av ozonhalterna kan det vara vinterhalvåret som har flest överskridanden.



**Figur 13** NO<sub>2</sub>- och O<sub>3</sub>-halter som månadsmedelvärden samt deras summa (omräknad till molekylvikten för ozon, höger axel) vid Urbanmätnätets station i Karlstad.

Halterna i bakgrundsluft mättes på två platser utanför Karlstad (Randviken och Riksmyren). Medelhalten samt standardavvikelsen mellan de bägge platserna visas nedan i Figur 14. Som synes är månadsmedelvärdena av NO<sub>2</sub>-halterna även här högst på vintern. O<sub>3</sub>-halten är högst på våren då den fotokemiska bildningen är som störst, och då även stratosfäriskt ozon periodvis kan bidra till ökade markozonhalter. Halten i bakgrundsluften följer i stort sett samma mönster som i tätorten, trots att NO<sub>2</sub>-halterna är betydligt lägre och O<sub>3</sub>-halterna något högre i bakgrundsluften.

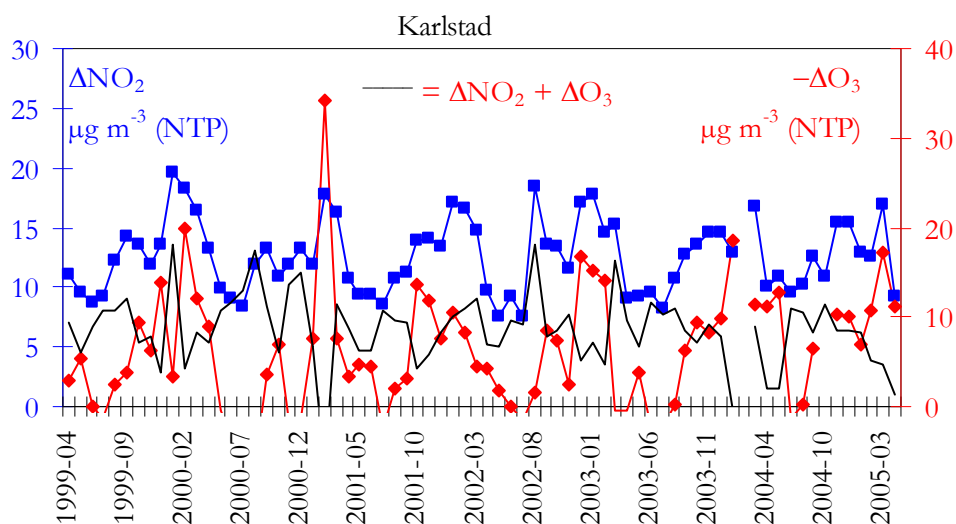


**Figur 14.** Medelhalterna av NO<sub>2</sub> och O<sub>3</sub>, deras standardavvikelse samt deras summa (omräknad till molekylvikten för ozon, höger axel) vid de bägge bakgrundsstationerna utanför Karlstad (Randviken och Riksmyren).

### 3.1 Andelen sekundärt bildad NO<sub>2</sub> vid mätstationen

Ozon kan även förbrukas genom kontakt med mark eller vegetation. Om man vill studera oxidationen av NO med O<sub>3</sub> bör man välja två stationer som ligger nära varandra, t.ex. i ett gaturum och ovan tak., så att nedbrytningen av ozon genom andra reaktioner än kväveoxid är likartad. Detta har dock inte varit fallet i dessa mätningar.

Tillskottet av NO<sub>2</sub> ( $\Delta\text{NO}_2$ ) i Karlstad har beräknats som skillnaden mellan NO<sub>2</sub>-halten på urbanstationen och medelhalten vid bakgrundsstationerna. På samma sätt har ozonförbrukningen ( $\Delta\text{O}_3$ ) i Karlstad beräknats ur halten på urbanstationen minus medelhalten vid bakgrundsstationerna. Resultatet för varje mättillfälle (månadsmedelvärde) visas i Figur 15 nedan. Som framgår av Figuren finns det ett visst samband mellan variationen i  $\Delta\text{NO}_2$  och  $-\Delta\text{O}_3$ . Det förbrukas mer O<sub>3</sub> när tillskottet av NO<sub>2</sub> ökar i Karlstad.



**Figur 15.** Skillnad ( $\Delta$ ) mellan halterna av NO<sub>2</sub> och O<sub>3</sub> i tätorten (Fig. 13) och i bakgrundsluften (Fig. 14) för Karlstad. Även summan av  $\Delta\text{NO}_2$  och  $\Delta\text{O}_3$  är inritad.

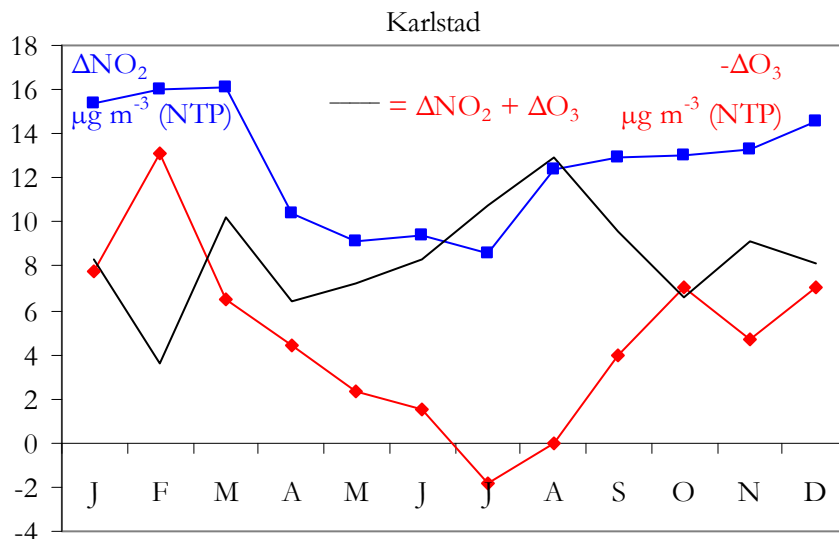
För att uppskatta hur stor andel av NO<sub>2</sub>-halten vid urbanstationen som orsakats av reaktionen  $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2$  har följande kvot beräknats.

Andelen sekundärt bildad NO<sub>2</sub> i förhållande till den totala NO<sub>2</sub>-halten av lokalt ursprung:

$$\frac{-\Delta\text{O}_3 \cdot 46}{\Delta\text{NO}_2 \cdot 48} \quad (8)$$

46 och 48 är molekylvikterna för NO<sub>2</sub> resp. O<sub>3</sub> och måste användas när halterna är givna i  $\mu\text{g m}^{-3}$  (NTP). En förutsättning för beräkningen är att bakgrundsstationerna verkligen är representativa för den urbana mätstationen. Bakgrundsstationerna ska representera den ozon-halt som tätorten skulle haft om det inte funnits några NO-emissioner i den. Mätningarna bör därför ske på samma höjd över marken och ozonet ska ha samma depositions-hastighet till marken i tätorten och i bakgrunden. Det sista kriteriet kan kanske försummas om man använder mätdata endast för dagtid.

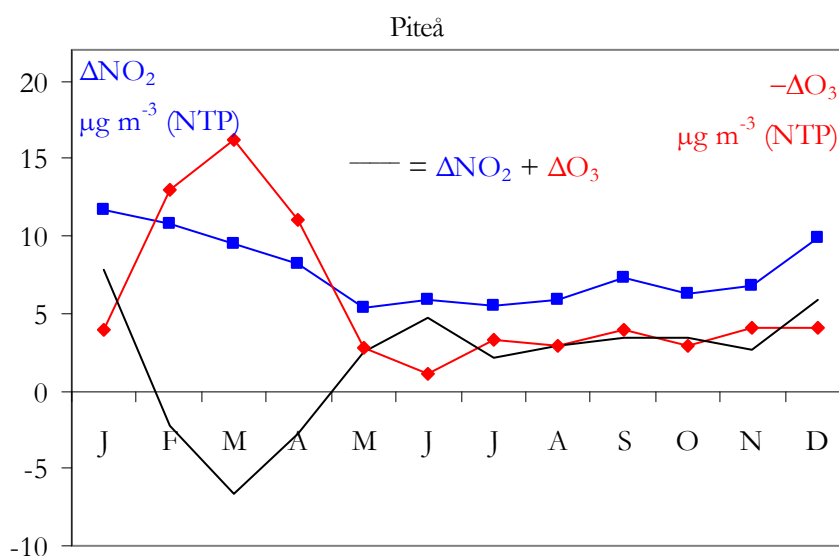
I Figur 16 nedan har differenserna plottats som funktion av tid på året. Som synes är ozonförbrukningen störst på vintern när NO<sub>2</sub>-halterna är högst och minst på sommaren. På sommaren är den till och med positiv, dvs O<sub>3</sub>-halten är högre i urbanpunkten än i bakgrundspunkterna. Det kan bero på att vegetationens ozonförbrukning är större i bakgrundsluften, särskilt nattetid då man kan ha en markinversion.



Figur 16. Skillnad ( $\Delta$ ) mellan halterna av NO<sub>2</sub> och O<sub>3</sub> i tätorten och i bakgrundsluften för Karlstad som funktion av månad (april 1999-april 2005). Även summan av  $\Delta\text{NO}_2$  och  $\Delta\text{O}_3$  är inritad.

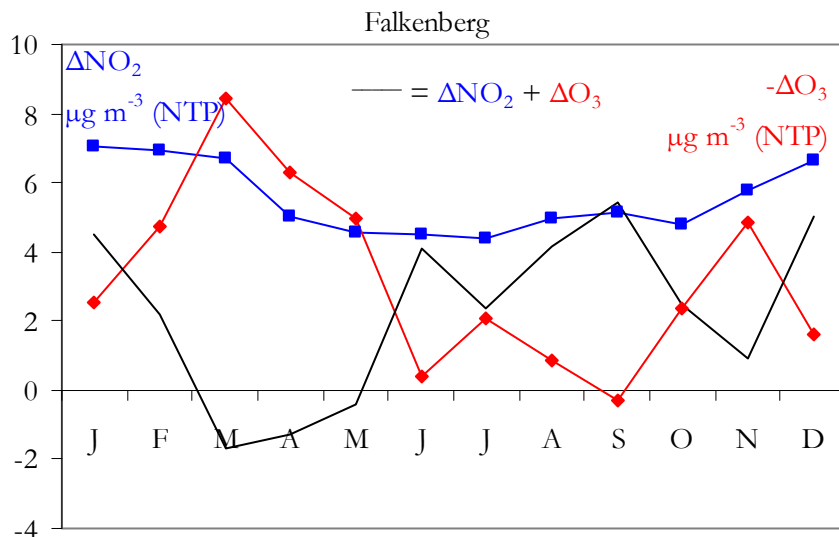
O<sub>3</sub>-minskning vid mätstationen i Karlstad jämfört med dess bakgrundsstation motsvarar 37 % (molbasis) av NO<sub>2</sub>-ökningen mellan samma platser (data från Figur 16).

Motsvarande figurer har även gjorts för Piteå och Falkenberg. Endast  $\Delta\text{NO}_2$  och  $-\Delta\text{O}_3$  som funktion av årstid redovisas här nedan, se Figur 17 och 18.



Figur 17. Skillnad ( $\Delta$ ) mellan halterna av NO<sub>2</sub> och O<sub>3</sub> i Piteå och i bakgrundsluften (Bertnäs och Gläntan) som funktion av månad (april 1999-mars 2001). Även summan av  $\Delta\text{NO}_2$  och  $\Delta\text{O}_3$  är inritad.

O<sub>3</sub>-minskning vid mätstationen i Piteå jämfört med dess bakgrundsstation motsvarar 80 % (molbasis) av NO<sub>2</sub>-ökningen mellan samma platser (data från Figur 17).



**Figur 18.** Skillnad ( $\Delta$ ) mellan halterna av NO<sub>2</sub> och O<sub>3</sub> i Falkenberg och i bakgrundsluften (Grimsholmen och Morups Tånge) som funktion av månad (oktober 1999-mars 2005). Även summan av  $\Delta\text{NO}_2$  och  $\Delta\text{O}_3$  är inritad.

O<sub>3</sub>-minskning vid mätstationen i Falkenberg jämfört med dess bakgrundsstation motsvarar 58 % (molbasis) av NO<sub>2</sub>-ökningen mellan samma platser (data från Figur 18).

Eftersom depositionen av ozon till mark och vegetation är störst på sommaren och kan skilja mellan bakgrund och tätort, har endast data för perioden oktober-mars använts i nedanstående beräkningar. För vinterhalvåret finns även data för Hudiksvall som också har lagts in i Tabell 1.

**Tabell 1.** Halter ( $\mu\text{g m}^{-3}$ , NTP) i urbanpunkten (u) och medelhalterna i bakgrundspunkterna (b) under oktober-mars för fyra tätorter. Andelen NO<sub>2</sub> som bildats sekundärt i förhållande till NO<sub>2</sub>-halten av lokalt ursprung har beräknats med formel 8. Andelen som emitterats primärt i förhållande till NO<sub>2</sub>-halten av lokalt ursprung har beräknats som resterande andel.

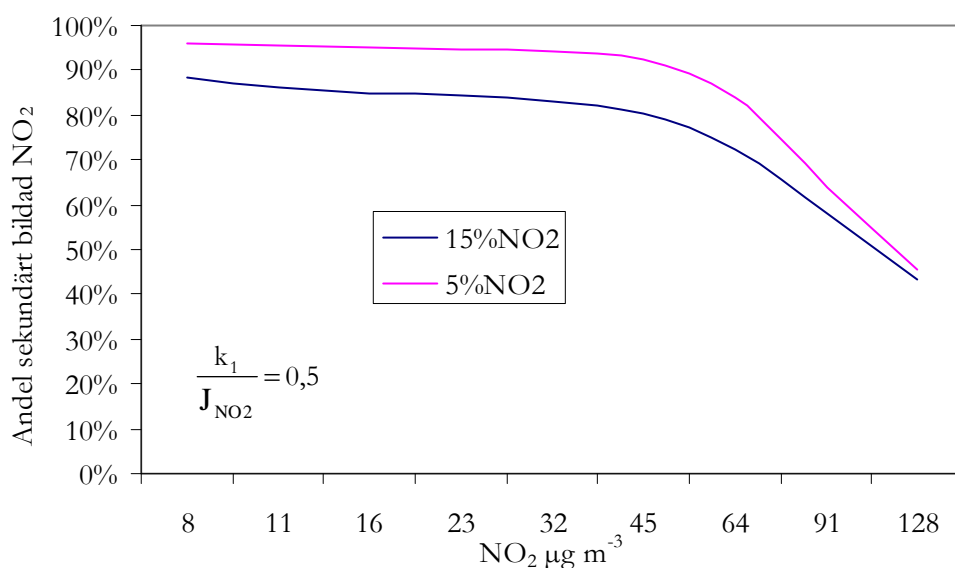
	NO <sub>2</sub> u	NO <sub>2</sub> b	O <sub>3</sub> u	O <sub>3</sub> b	primär NO <sub>2</sub>	sekundär NO <sub>2</sub>
Piteå	14	5	46	53	23%	77%
Hudiksvall	19	2	39	52	31%	69%
Karlstad	19	4	39	46	50%	50%
Falkenberg	14	8	46	50	38%	62%

Andelen lokal NO<sub>2</sub> av primärt ursprung (ej O<sub>3</sub> förbrukande) blir mycket hög enligt dessa beräkningar. Om man ansätter en primär NO<sub>2</sub>-emission av 5 – 10 % av NO<sub>x</sub>-emissionen så kan NO<sub>x</sub>-halten i urbanpunkten beräknas ur Tabell 1 ( $\Delta\text{NO}_2$  (andel primär NO<sub>2</sub>)/5% + bakgrund). Det finns tyvärr inga NO<sub>x</sub>-mätningar att tillgå, men de erhållna halterna, speciellt i Karlstad och Hudiksvall verkar orimligt höga. Det kan bero på att (O<sub>3</sub> b – O<sub>3</sub> u) är för låg. Markinversioner leder till mycket låga ozonhalter och det är allmänt bekant att markinversioner är vanligare utanför tätorter än inne i tätorten (Haeger-Eugensson 1999). För att undvika detta bör mätstationen utanför tätorten placeras högre än sin omgivning. Kriterier för stationsval med utgångspunkt av

ovanstående har utarbetats av Karlsson m. fl. (2007a och 2007b). Mätplatserna som använts här har dock inte valts för att undvika markinversion utan med syfte att representera större områden än vad högt belägna punkter gör och passar bättre för syftet man hade med dessa mätningar.

Detta kan även vara en förklaring till de små variationerna mellan tätort och omgivning i Figur 11, och till den höga beräknade primäremissionen.

Formel 7 gäller för steady-state och konstanta förhållanden och inte för långtidsmedelvärden av halterna. Om man simulerar halter i närheten av exempelvis de som uppmätts som medelvärden i Karlstad så ligger man oftast i ett område där NO<sub>2</sub>-andelen i emissionen inte har någon större betydelse för NO<sub>2</sub>-halten vid ett steady-state (Figur 6). När NO<sub>2</sub>-andelen i emissionen ändras så måste antingen NO<sub>2</sub>-halten eller O<sub>3</sub>-halten eller både och vid ett steady-state, för en given NO<sub>x</sub>-halt. En ökad NO<sub>2</sub>-andel i emissionen för en given NO<sub>x</sub>-halt innebär en minskad NO-emission. Det innebär att andelen sekundärt bildat NO<sub>2</sub>, måste påverkas kraftigt av emissionens NO<sub>2</sub>-andelen i emissionen. Detta visas för en bakgrundshalt av 40 µg O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup> i Figur 19. NO<sub>x</sub>-halten i bakgrundsluften är som tidigare satt till 6,9 µg m<sup>-3</sup> (räknat som NO<sub>2</sub>, varav 5 som NO<sub>2</sub> och 1,9 som NO) och ett vintervärde av k<sub>1</sub>/J<sub>NO<sub>2</sub></sub> som tidigare av 0,5 ppb<sup>-1</sup>. Eftersom NO-halten inte har mätts på stationerna har NO<sub>2</sub>-halten avsatts på x-axeln och inte NO<sub>x</sub>-halten som tidigare. Som framgår av figuren så påverkas andelen sekundärt bildad NO<sub>2</sub> av NO<sub>2</sub>-andelen i emissionen vid steady-state. Andelen sekundärt bildad NO<sub>2</sub> är nästan oberoende av NO<sub>2</sub>-halten vid mätpunkten vid steady-state kring 19 µg m<sup>-3</sup>. En högre eller lägre bakgrundshalt av ozon påverkar främst den högra delen av figuren.



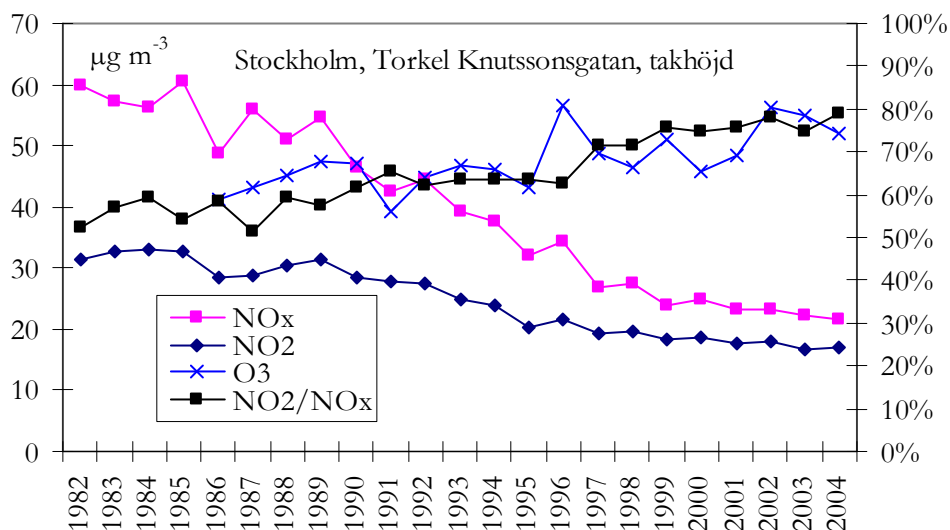
**Figur 19.** Andelen sekundärt bildad NO<sub>2</sub> i förhållande till NO<sub>2</sub>-halten av lokalt ursprung, som funktion av NO<sub>2</sub>-halten vid steady-state.

Vid en NO<sub>2</sub>-andel i emissionen av 15 % för alla fyra platserna i Tabell 1, så bör den sekundärt bildade delen av NO<sub>2</sub>-halten ligga omkring 85 % d.v.s. det finns ingen NO vid steady-state (k<sub>1</sub>/J<sub>NO<sub>2</sub></sub> = 0,5). Om det skenbara värdet k<sub>1</sub>/J<sub>NO<sub>2</sub></sub> = 0,1 används så blir den sekundärt bildade andelen lägre, nämligen omkring 79 %. Andelen sekundärt bildad NO<sub>2</sub> vid non steady-state blir lägre än vid steady-state. Störst avvikelse mellan uppmätt sekundärt bildad NO<sub>2</sub> (ekvation 8, Tabell 1) och steady-state beräkningen får man i Karlstad och minst i Piteå. Andelen sekundärt bildad NO<sub>2</sub> av

den totala NO<sub>2</sub>-halten vid en bakgrundshalt av O<sub>3</sub> av 46 µg m<sup>-3</sup> och en NO<sub>2</sub>-andel i emissionen av 15 % kan m.h.a. tidigare antagna bakgrundshalt av NO<sub>x</sub> uppskattas till 84 % (jmf Figur 19). För Piteå blir motsvarande siffra 85 %. Dessa siffror kan jämföras med ”sekundär NO<sub>2</sub>” i Tabell 1.

### 3.2 Tidstrender

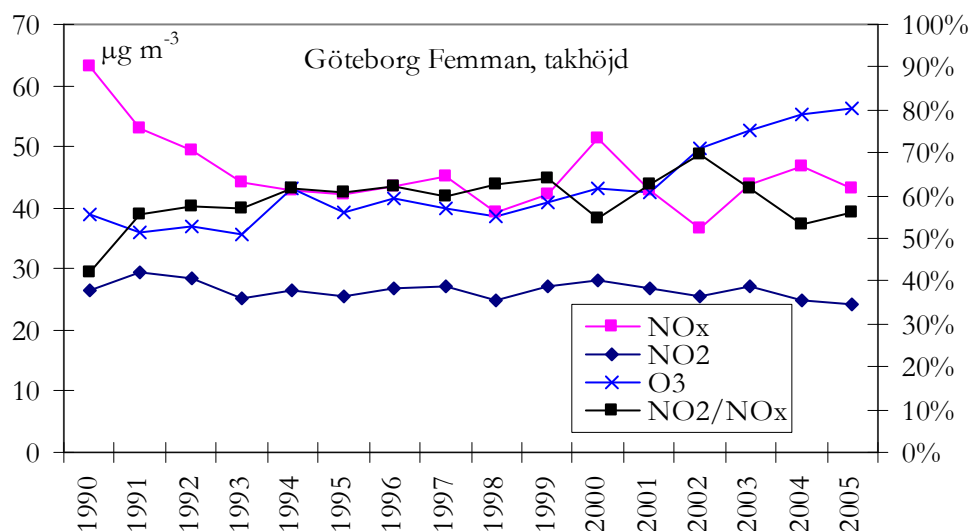
I våra 3 storstäder har mätningar av NO<sub>2</sub>, NO och O<sub>3</sub> pågått länge. Exemplet i Figur 20 (mätningar i takhöjd på Södermalm i Stockholm) är hämtat från SLB • analys vid Miljöförvaltningen i Stockholm. NO<sub>x</sub>-halten har sjunkit från 60 µg m<sup>-3</sup> (räknat som NO<sub>2</sub>) år 1982 till 22 µg m<sup>-3</sup> år 2004. NO<sub>2</sub>-halten har inte sjunkit lika mycket. Kvoten NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> ökar från 52% år 1982 till 79% år 2004, se Figur 20. Ozonhalten har stadigt ökat med tiden, vilket medför att oxidationen av NO går allt snabbare (Johansson och Forsberg 2005).



Figur 20. Halterna av NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> och O<sub>3</sub> (vänster axel) samt kvoten NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> (höger axel).

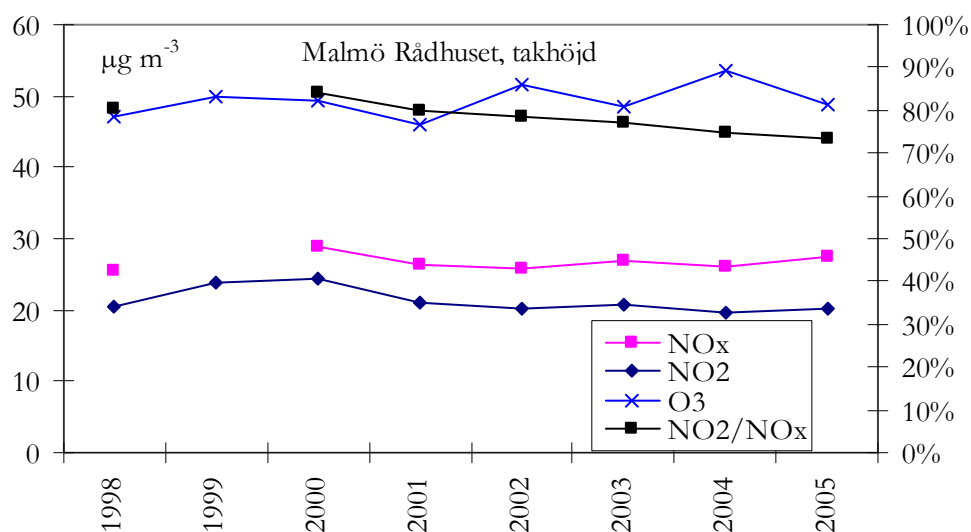
Samma tendens syns även ovan tak i Göteborg, fast att den inte är lika tydlig (Figur 21).





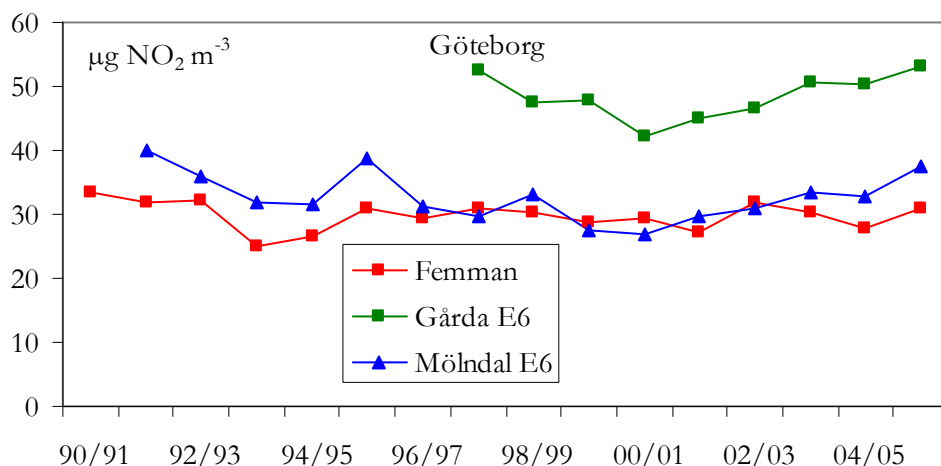
**Figur 21.** Halterna av NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> och O<sub>3</sub> (vänster axel) samt kvoten NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> (höger axel). Data är hämtat från Miljöförvaltningen i Göteborg, via IVLs datavårdskap.

I Malmö däremot är nästan all NO<sub>x</sub> oxiderad till NO<sub>2</sub> i tagnivån. Man ser dock att ozonhalterna ökat de senaste åren, se Figur 22.



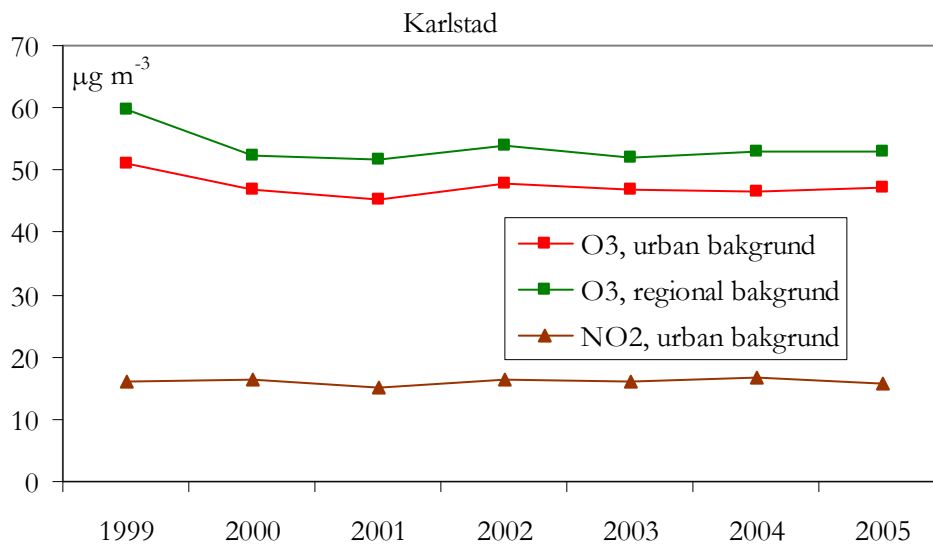
**Figur 22.** Halterna av NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> och O<sub>3</sub> (vänster axel) samt kvoten NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> (höger axel). Data är hämtat från Miljöförvaltningen i Malmö, via IVLs datavårdskap.

I gaturummet längs E6 i Göteborg finns det en trend av ökande NO<sub>2</sub>-halter (Figur 23).



**Figur 23.** Medelhalten av NO<sub>2</sub> under vinterhalvåret vid två trafiknära platser (Gårda och Mölndal) samt en takstation (Femman). Data är hämtat från Miljöförvaltningen i Göteborg, via IVLs datavärdskap.

Inom Urbanmätnätet gjordes mätningar i regel tidigare endast under vinterhalvåret. Av kommunerna som valts att presenteras i föreliggande utredning är det endast Karlstad som har mätt både kvävedioxid- och ozonhalten helårsvis i urban bakgrund under en längre tid. Där syns dock ingen ökning av ozonhalten under de senaste åren och ingen förändring av kvävedioxidhalterna heller, se Figur 24.



**Figur 24.** NO<sub>2</sub>- och O<sub>3</sub>-halter i Karlstad.

Carlaw (2005) har rapporterat NO<sub>2</sub>- och NO<sub>x</sub>-resultat från London mellan 1997 och 2003. NO<sub>x</sub>-halterna har sjunkit med tiden, medan NO<sub>2</sub>-halten varit ganska oförändrad. NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>-kvoten har ökat från i genomsnitt 6-7 volyms-% under 1997 till ca 17 % under 2003 vid 36 mätplatser (de flesta intill protoarkanten) i London. Förklaringen tros vara det ökande antalet dieslbilar samt att bussar i linjetrafik börjat använda katalytiskt diesel-partikelfilter (CDPF).

## 4 Diskussion och slutsatser

När NO reagerar med O<sub>3</sub> så minskar halten av en hälsofarlig gas (O<sub>3</sub>) samtidigt som en annan bildas (NO<sub>2</sub>). För att förstå sambanden mellan halterna har ett antal beräkningar gjorts av halterna vid steady-state och vad som påverkar dessa. Nära källan hinner inte steady-state uppnås. Skillnaden mellan aktuell halt och steady-state-halten är här dock den drivande kraften som påverkar reaktionshastigheten.

Det finns platser långt från kväveoxidkällor i tätorterna där man sannolikt uppnår halter av NO, NO<sub>2</sub> och O<sub>3</sub> som motsvarar halterna vid steady-state. NO<sub>2</sub>-halten på dessa platser påverkas av NO<sub>x</sub>-emissionerna, bakgrundshalten av NO<sub>x</sub> och O<sub>3</sub> samt meteorologin. För en given NO<sub>x</sub>-emission påverkar NO<sub>2</sub>-andelen i emissionen NO<sub>2</sub>-halten endast marginellt här. NO<sub>2</sub>-andelen i emissionen har istället en större effekt på O<sub>3</sub>-halten än på NO<sub>2</sub>-halten vid steady-state.

Att tidstrenden för NO<sub>2</sub>-halten slutat minska inne i vissa tätorter de senaste åren, trots en ständigt förnyad bilpark med lägre NO<sub>x</sub>-emission per fordonskilometer, beror sannolikt på ett ökat trafikarbete. En något ökande ozonhalt med tiden kan också bidra till detta. En ökad NO<sub>2</sub>-andel i emissionen bidrar dock inte till stigande NO<sub>2</sub>-halt vid steady-state. En ökad NO<sub>2</sub>-andel i emissionen kan dock leda till högre NO<sub>2</sub>-halter nära trafiken. En minskad NO-emission leder till ökande ozonhalter inne i tätorten.

Det finns idag endast ett fåtal realtidsmätningar av ozon med UV-instrument i svenska storstäder. I de mindre tätorterna görs mätningar av ozon med diffusionsprovtagare endast sporadiskt.

Medelozonhalterna i Urbanmät nätets tätorter är inte så mycket lägre än i bakgrundsluften strax utanför tätorten, eftersom det tar ett par minuter för NO att reagera fullständigt med ozon. Markinversion leder till lägre ozonhalter. Markinversion sker i högre grad utanför än inne i tätorter. Mätningar under sommarhalvåret har visat att månadsmedelvärdena av ozonhalten i många tätorter är lika hög som utanför tätorten.

Mätningar av NO<sub>2</sub> och NO görs med kontinuerligt registrerande instrument i de större städerna. Mindre tätorter använder volymetrisk provtagning på dygnsbasis, kombinerad med diffusiv provtagning på månadsbasis, och mäter oftast endast NO<sub>2</sub> och ibland även O<sub>3</sub>. Några av dessa mätningar som ingår i Urbanmät nätet har utvärderats här för att se hur emissionens NO<sub>2</sub>-andel påverkar NO<sub>2</sub>-halten samt för att se om steady-state råder. Den sekundärt bildade NO<sub>2</sub>-halten har uppskattats ur skillnaden i O<sub>3</sub>-halt mellan bakgrund och urban mätpunkt. En placering av bakgrundsstationen för att undvika mer frekventa markinversioner skulle behövas. Samtidig mätning av NO-halten i tätorten skulle också underlätta utvärderingen.

Eftersom även haltgradienten ökar när man närmar sig källan brukar sådana mätpunkter ofta undvikas då man studerar långtidseffekter. Fler och fler kommuner väljer dock att mäta i gaturum eftersom mätföreskrifterna om kontroll av miljö kvalitetsnorm (MKN) för utomhusluft (NFS 2006:3) föreskriver att man i första hand ska mäta i gaturum. Det får till följd att NO<sub>2</sub>-halterna påverkas mer av NO<sub>2</sub>-andelen i emission än om man mäter i urban bakgrund.

Diffusiv provtagning är lämplig för samtidig mätning av halterna NO, NO<sub>2</sub> och O<sub>3</sub> i gaturummet, eftersom provtagarna är lätta att placera och inte behöver elektricitet. Sådana mätningar har planerats i ett nytt projekt från Naturvårdsverket ("Varför ökar NO<sub>2</sub>-halterna i en del städer?", projekt 501 0719).

## 5 Tack

Mätningarna har finansierats av de enskilda kommunerna som deltagit inom Urbanmättnätet. Rapporten har finansierats av Naturvårdsverket.

## 6 Referenser

- Burman, L. och Eneroth, K., Luften I Stockholm – årsrapport 2006. Stockholms miljöförvaltning, SLB analys, rapport nr 1:2007 ([www.slb.nu/slb/rapporter/](http://www.slb.nu/slb/rapporter/)).
- Clapp L.J. and Jenkin M.E. (2001) Analysis of the relationship between ambient levels of O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> and NO as a function of NO<sub>x</sub> in the UK. *Atmospheric Environment* 35, 6391-6405
- Carlsaw D. C. (2005) Evidence of an increasing NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> emissions ratio from road traffic emissions. *Atmospheric Environment* 39, 4793-4802
- Derwent R.G., Stevenson D.S., Collins W.J., Johnson C.E. Intercontinental transport and the origins of the ozone observed at surface sites in Europe. *Atmospheric Environment* 38 (2004) 1891–1901
- Ferm M. (2001) Validation of a diffusive sampler for ozone in workplace atmospheres according to EN838. Proc. from International Conference Measuring Air Pollutants by Diffusive Sampling, Montpellier, France 26-28 September 2001. p298-303
- Ferm M. and Sjödin Å . (1992) Proposal of an impregnated filter technique for monitoring of NO<sub>2</sub> at EMEP stations. Proc. EMEP workshop on Measurements of Nitrogen-Containing Compounds (Ed. R. Ballman et al.) at Les Diablerets, Switzerland June 29 - July 3 1992. pp 173-181
- Ferm M. and Svanberg P.-A. (1998) Cost-efficient techniques for urban- and background measurements of SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>. *Atmospheric Environment* 32, 1377-1381
- Ferm M., De Santis F. and Varotsos C. (2005) Nitric acid measurements in connection with corrosion studies. *Atmospheric Environment* 39, 6664-6672
- Grawe D., Cai X-M. and Harrison R.M. (2007). Large eddy simulation of shading effects on NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> concentrations within idealised street canyon. *Atmospheric Environment* 41, 7304-7314
- Haeger-Eugensson M. (1999) Atmospheric stability and the interaction with local and meso-scale wind systems in an urban area. Doktorsavhandling vid Göteborgs Universitet.
- Johansson C. och Forsberg B. (2005). Kvävedioxid och ozon i tätortsluften Halternas samspel samt konsekvenser för hälsan. Naturvårdsverket, 106 48 Stockholm. Rapport 5519 (ISBN 91-620-5519-4.pdf). Dec 2005
- Karlsson P. E. Pleijel H., Pihl Karlsson G. och Klingberg J. (2007a) En bedömning av ozonbelastningen i landsbygds miljön i Västra Götalands län. IVL rapport U 2064
- Karlsson P. E. Pleijel H., Pihl Karlsson G. och Sundberg J. (2007b) Mätningar av ozon nära marken i Västra Götalands län. IVL rapport U 2063
- Langner J. Bergström R., Klein T. och Skagerström M. (2004) Nuläge och scenarier för inverkan på marknära ozon av emissioner från Västra Götalands län. Beräkningar för 1999. SMHI Meteorologi Nr 117, 2004

- Lindqvist O., Ljungström E. and Svensson R., (1982) Low temperature thermal oxidation of nitric oxide in polluted air. *Atmospheric Environment* **16**, 1957-1972
- Miljöförvaltningen Göteborgs Stad (2005) ÅRSRAPPORT LUFTFÖRORENINGAR Mätningar i Göteborgsområdet 2005. (<http://www.miljo.goteborg.se/luftnet/pdf/Rapport-2005.pdf>)
- Persson K, Sjöberg K. och Haeger-Eugensson M. (2007) Luftkvaliteten i Sverige sommaren 2006 och vintern 2006/07. Resultat från mätningar inom URBAN-projektet. IVL B1744
- Schofield, K. (1967) An evaluation of kinetic rate data for reactions of neutrals of atmospheric interest. *Planet Space Sci.* **15**, 643-670.
- Simmonds P.G., Derwent R. G., Manning A.L., Spaind G. (2004) Significant growth in surface ozone at Mace Head, Ireland, 1987–2003. *Atmospheric Environment* **38** 4769–4778
- Sjöberg K., Lövblad G., Ferm M., Ulrich E., Cecchini S. and Dalstein L. (2001) Ozone measurements at forest plots using diffusive samplers. Proc. from International Conference Measuring Air Pollutants by Diffusive Sampling, Montpellier, France 26-28 September 2001. p116-123
- Sjödin Å. and Ferm M. (1985) Measurements of nitrous acid in an urban area. *Atmospheric Environment* **19**, 985-992