

ALDEHYDER - EMISSIONER, FÖREKOMST SAMT SPRIDNING OCH FOTOKEMISK OMVANDLING

av

Ulrika Carlsson



**Meteorologiska Institutionen
Stockholms Universitet**

Datum 980121
Kurs Examensarbete i
Meteorologi, 20p

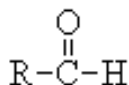
Handledare Christer Johansson

Inledning

Aldehyder tillhör en grupp av kolväten som det hittills funnits ganska lite dokumenterat om. På senare tid har intresset för aldehyder ökat. Den största källan är vägtrafiken. För att få förståelse om luftkvaliteten, miljö- och hälsoeffekter av ändringar i trafik- och industriutsläpp behövs kunskap och information om emissioner, meteorologiska villkor och fysikaliska processer som påverkar transport och spridning av föroreningar. Stockholms läns kommuner, länsstyrelse och landsting ingår i en ideell förening vid namn Stockholms och Uppsala läns Luftvårdsförbund. Luftvårdsförbundet förestår ett datasystem vilket är ett verktyg för både dataanalys och spridningsmodellering (Airviro). Programmet består av tre huvuddelar; emissionsdatabasen (EDB) för kartläggning av emissioner och modellering, dispersionsmodulen som består av ett antal spridningsmodeller och Indico för datainsamling, analys och presentation. I EDB:n finns emissionsfaktorer inlagda på bl.a. kolväten och kväveoxider. Databasen uppdateras årligen av Luftvårdsförbundet (Ekström m fl 2:95). Med hjälp av litteraturstudier har en emissionsdatabas för formaldehyd och acetaldehyd lagts upp i Luftvårdsförbundets system. I datasystemet finns det fyra olika typer av spridningsmodeller bl a en grid- och en gaussmodell.

Allmänt om aldehyder

Aldehyder är en grupp kolväten där kolet har ett dubbelbundet syre och ett enkelbundet väte. Den allmänna formeln för aldehyder är:

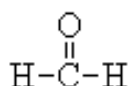


Den viktigaste antropogena källan för aldehyder i luft är avgaser från bensin och diesel, både som en direkt och indirekt källa. Direktmissionen av aldehyder från fordon med dieselmotorer kan utgöra upp till 12% av den totala emissionen av gasformigt organiskt material (Möller m fl, 1985). Fordon som drivs med etanolbränslen ökar emissionerna av främst acetaldehyd men även formaldehyd (Anderson m fl, 1996). I Stockholm är det främst innerstadsbussarna som drivs med etanol. En viktig naturlig källa är fotokemisk produktion som sker med kolväten t ex metan (Warneck, 1988). Indirekt blir fordonstrafiken en källa p g a de stora utsläppen av kolväten.

Alla aldehyder förutom formaldehyd är flyktiga, färglösa vätskor. Den enklaste av aldehyderna, formaldehyd, är en gas vid rumstemperatur. De två aldehyder som främst kommer att beröras här är formaldehyd (HCHO) och acetaldehyd (CH₃CHO).

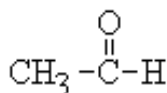
En vattenlösning av formaldehyd kallas för formalin. Formaldehyd är kopplat till budgeten av kolmonoxid då formaldehyd genom fotokemisk nedbrytning bildar CO (Warneck, 1988). Bakgrundshalten av formaldehyd är mellan 0,2-3 µg/m³ med något förhöjda halter under sommaren (EMEP, 1996). Källor för formaldehyd är, förutom vägtrafiken, vedeldning, lacktillverkning, lim, cigarettök och vissa byggmaterial såsom t ex plywood. Cigarettrök och byggmaterial har liten betydelse för halten i utomhusluft medan de kan ha stor betydelse för inomhusluften och människors exponering.

Formaldehyd, HCOH, som alltså är den enklaste aldehyden, har två väteatomer.



Formaldehyd verkar irriterande på andningsvägar och slemhinnor samt är allergiframkallande och kan framkalla astma. Vid halter på $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ kan ögonirritation upplevas, vid halter på $30-60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ kan lukt kännas (SOU, 1996). Försök som gjorts på råttor har visat att formaldehyd kan vara cancerframkallande och orsaka cancer i näsa och munhåla (Gillner, 1987). WHO har rekommenderat ett riktvärde på $10-100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ som ett 30-minuters medelvärde för den allmänna befolkningen. De säger även att halten bör vara så låg som möjligt och ej överskrida $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ för att skydda känsliga grupper (SOU, 1996).

Acetaldehyd är en färglös vätska löslig i vatten. Liksom för formaldehyd är vägtrafiken en stor källa men även alkohol, cigarettök, mat och andra drycker bidrar till intaget (Boström m fl, 1996). Acetaldehyd har en metylgrupp bundet till kolet:



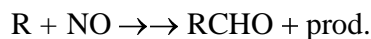
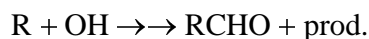
En annan viktig aldehyd är acrolein som är mycket giftig i gasfas. Acrolein är bl a en viktig kemisk ingrediens vid oljeförädling. Acrolein är en färglös-gulaktig vätska som är löslig i vatten. Den är illaluktande och detekterbar vid så låga halter som $0,02-0,4 \text{ ppm}$. Acrolein ger svår irritation och är frätande på hud, ögon, näsa och andningsvägar. Bara några få minuters exponering av halter på $0,25 \text{ ppm}$ kan orsaka svåra skador.

Fotokemisk bildning och nedbrytning

Aldehyder är både produkter och reaktanter i fotokemiska reaktioner. Formaldehyd är den första relativt stabila produkten som bildas genom oxidation av metan (CH_4). I marin atmosfär antas metan vara den största källan medan det över kontinenter finns flera källor (Warneck, 1988). Både alkaner och alkener producerar avsevärda mängder formaldehyd och acetaldehyd genom atmosfärisk fotooxidation (Anderson m fl, 1996). Eten (C_2H_4) bildar tillsammans med OH-radikalen¹ formaldehyd. Den fotokemiska bildningen är beroende av solljuset och detta betyder att denna bildning är som störst under sommarhalvåret och minst under vinterhalvåret. Trots att formaldehyd inte bara bildas fotokemiskt utan även bryts ned sker dagtid en nettobildning.

Bildning och nedbrytning av olika aldehyder sker på liknande sätt. Formaldehyd t ex bildas enligt nedan. För andra aldehyder, t ex acetaldehyd, skiljer sig de reagerande kolvätena men produkterna blir lika.

¹ OH är hydroxylradikalen vars huvudsakliga källa är reaktionen mellan vattenånga och $\text{O}(^1\text{D})$ -atomer.



där R är ett kolväte, för formaldehyd t ex metan eller eten (se vidare under avsnittet om fotokemins inflytande på aldehydhalterna nedan).

Nedbrytningen sker på liknande sätt för formaldehyd och acetaldehyd, reaktion med NO_3^2 är viktig endast nattetid:



samt genom fotolys. Produkterna som bildas vid nedbrytningen och produktionen av aldehyderna kan vara CO, HO₂, HNO₃ och OH.

I troposfären har de lägre aldehyderna en kort kemisk livstid. Aldehydernas uppehållstid beror på latitud, årstid, tid på dygnet, molnighet och på OH-halter. På 59° latitud (vilket motsvarar Stockholms latitud) är den kemiska livstiden för formaldehyd ca 1,5 timme mitt på dagen på sommaren och ca 6 timmar på vintern. Acetaldehyds livstid är ca 1,5 timme på sommaren och ca 14 timmar på vintern. De kemiska livstiderna för formaldehyd och acetaldehyd har beräknats utifrån fotolyshastigheter (59° lat. kl 12) samt en antagen OH koncentration på 10⁶ molekyler/ml på vintern, samt 10⁷ molekyler/ml på sommaren. Hänsyn tas ej till torrdeposition eller uttvättning med nederbörd utan den kemiska livstiden syftar enbart på reaktion med OH-radikaler samt fotolys. För t ex formaldehyd är uttvättningen effektiv och således ej försumbar.

För formaldehyd dominerar nedbrytning med OH-radikalen på sommaren medan fotolysen är den viktigaste nedbrytningsreaktionen på vintern. Fotolyshastigheten är långsammare på vintern, men det finns även färre OH-radikaler på vintern vilket gör att fotolysen dominerar.

Antropogena källor

Den största antropogena källan till formaldehyd och acetaldehyd är vägtrafiken. Motoralkoholer såsom etanolbränsle ger större utsläpp än bensin eller diesel (SOU 1996:124), men då antalet fordon som drivs med bensin och diesel är mycket större står bensin och diesel för större delen av utsläppen. Andra antropogena källor är flygtrafik, sjöfart, småskalig vedeldning och arbetsredskap. Från alla dessa källor emitteras formaldehyd p g a ofullständig förbränning av kolväten. Emissionsfaktorerna för dessa källor, med undantag för etanolbränsle, har lagts in i en emissionsdatabas för Stockholms län.

² NO₃ är nitritradikalen som bildas genom oxidation av NO₂.

Mätningar

Mätningar har utförts i Stockholms innerstad under sju dygn i oktober på Sveavägen. Sveavägen är en hårt trafikerad gata med drygt 30 000 fordon per dygn (Luftvårdsförbundets emissionsdatabas 1995). Mätningarna startade den 13 oktober 1997 och pågick till den 20 oktober 1997.

Metod

Instrumentet som använts består av en pump, (ca 1 liter luft/min), och ett antal magnetventiler varav fem används vid mätning av formaldehyd. Mätningarna startas och stängs av vid önskade tillfällen genom en förprogrammerad timer. Från ventilerna är slangar kopplade i vilkas ände det sitter provtagare. Dessa placeras i gatu- respektive taknivå. Provtagarna kallas DNPH-Silica cartridges då hylsorna innehåller ett kiselmaterial som impregnerats med DNPH (dinitrofenylhydraxin). Aldehyderna reagerar med DNPH i hylsorna och bildar hydrazoner. Dessa är stabila i två veckor men proverna bör analyseras innan dess. Hydrazonerna lakas med acetonitril och en vätskekromatografi görs på dessa prover. För att eliminera påverkan av ozon används ett kaliumjodidimpregnerat kopparrör uppströms provtagarna. Provtagarna mäter förutom formaldehyd och acetaldehyd ett antal andra aldehyder och ketoner. Resultaten av dessa redovisas ej i denna rapport.

Sammanlagt användes 75 stycken Sep-pak® DNPH-Silica cartridges varav fem stycken var blanka, dvs de hängdes upp utan luftflöde. Mätningarna utfördes parallellt i gatu- och taknivå under olika tidsintervall.

En gång om dygnet (vid samma tidpunkt) byttes provtagarna ut, både på taket och i gatunivå. De blanka provtagarna satt i taknivån i fem av sju dagar. Samtidigt med bytet av provtagare kontrollerades att flödena var riktiga, vilket det visade sig att alla inte var. En av slangarna i gatunivå visade sig ge ett för högt flöde vilket förmodligen orsakades av en läcka i slangen. Pumpen befann sig på taket vilket krävde mycket långa slangar för att kunna nå ned till marken. Det var därför mycket svårt att åtgärda eventuella läckor. För att ge minsta påverkan på resultatet användes den dåliga slangen till den mätperiod som ansågs vara minst intressant i denna studie, nämligen klockan 01-06. Under denna period är trafikflödet lågt och fotokemin ger inget bidrag. Resultatet som redovisas har ej korrigerats för detta läckage då felet är relativt litet vid jämförelse av halterna under hela dygnet.

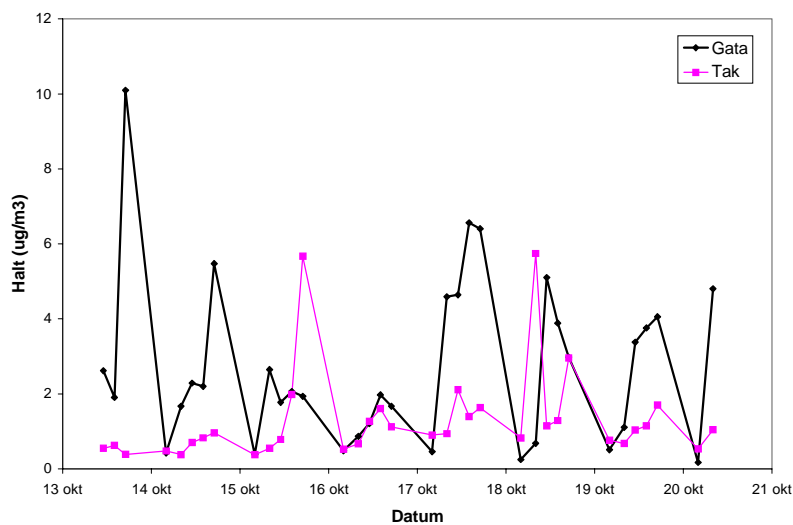
Proverna analyserades på ITM luftlab där även mätutrustningen lånades. Mätvärdena har korrigerats för de blanka provtagare som satt uppe parallellt under mätperioden. Ett medelvärde av halterna hos dessa blanka provtagare har beräknats och dragits bort från övriga provtagare. Mätdata redovisas i Appendix A.

Tillverkaren anger en uppsamlingseffektivitet hos provtagarna på 95%. Detta gäller för flöden upp till 2 l/min vilket underskreds vid mätningarna. I en jämförelse mellan sex olika mätmetoder har Silica gel provtagarna uppvisat 35% lägre halter än TDLAS-metoden, (tunable diode laser absorption spectroscopy), vilken använts som referens för mätmetoderna (Gilpin m fl, 1997). I jämförelsen framgår att skillnaden i resultaten kan bero på skillnader i kalibreringen. Jämförelsen visar att för korrekt bestämning av formaldehydhalten krävs gaskalibrering. För mätningarna vid Sveavägen användes vätskekalibrering. Enligt tillverkaren kan acetonitril, som används vid lakningen, vara en källa till kontamination.

Även mätningar med diffusionsprovtagare genomfördes (sk passiva provtagare) men dessa diskuteras endast kort i Appendix B.

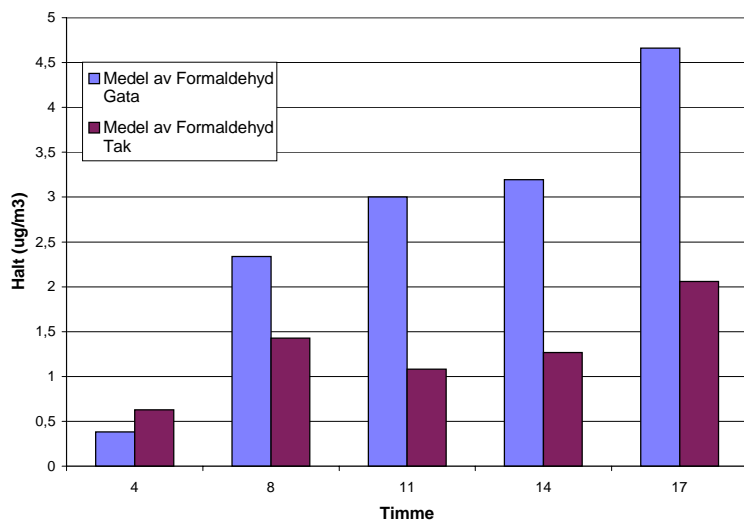
Resultat från mätningar

Formaldehydhalterna vid Sveavägen varierar mellan 0,2-10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, figur 1. I de flesta fallen är halterna högst i gatunivån men vid två tillfällen är de högst i taknivån. Det är rimligt att halterna är högre i gatunivån med tanke på närheten till trafiken och därmed avgaserna. På olika spridningsförhållanden och inblandning av ny luft blir halterna lägre då avgaserna når taknivån.



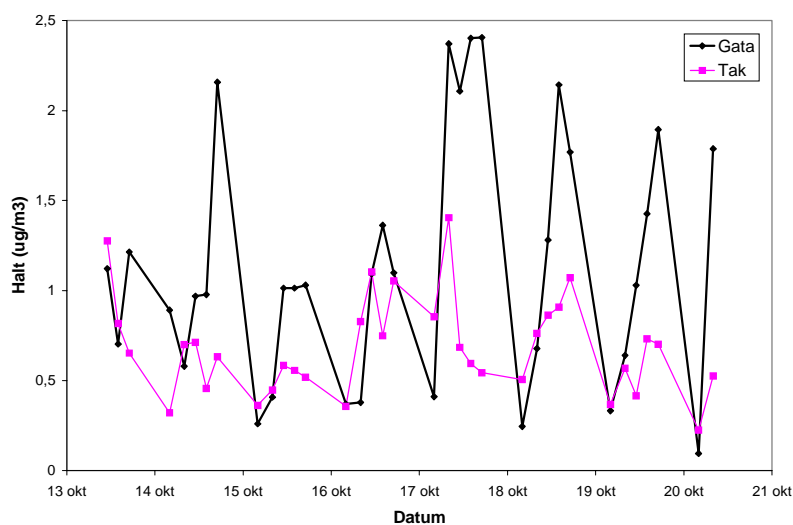
Figur 1 Formaldehydhalten på tak och gata vid Sveavägen under mätperioden 971013-971020.

Figur 2 visar hur formaldehydhalten varierar under dygnet. De högsta halterna i både tak- och gatunivå inträffar vid rusningstrafiken på eftermiddagen mellan klockan 16 och 18. Rusningstrafiken på morgonen mellan klockan 7 och 9 ger inte ett lika stort bidrag, men vid jämförelse med halterna under natten är skillnaden ändå ganska stor. Under natten är halterna som lägst och anledningen till det är att trafiken är mycket liten under natten. Fotokemin har ingen större inverkan under hösten då den är beroende av solljus.



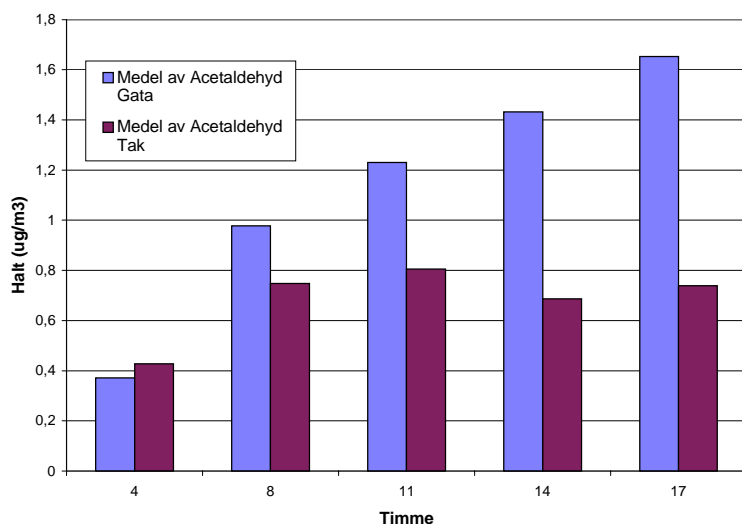
Figur 2 Dygnsmedelvärden av formaldehydhalten i tak- och gatunivå på Sveavägen.

Acetaldehydhalten, figur 3, varierar mellan 0,1- 2,5 µg/m³. Takhalterna är lägre än gatuhalterna för nästan alla mätdata. De största topparna återfinns vid tidpunkter typiska för rusningstrafik vilket syns tydligare i figur 4.



Figur 3 Acetaldehydhalten på tak och gata vid Sveavägen under mätperioden 971013-971020

Dygnsvariationen av acetaldehydhalten, figur 4, följer samma mönster som formaldehydhalten. De lägsta värdena finns under natten och de högsta vid rusningstrafiken mellan klockan 16 och 18. För både formaldehyd och acetaldehyd är halten under natten ungefär lika hög i tak- och gatunivån. Skillnaden i acetaldehydhalten är inte så stor mellan de olika tidpunkterna, halten i taknivån är mycket jämn och i gatunivån skiljer den mindre än 1 µg/m³.

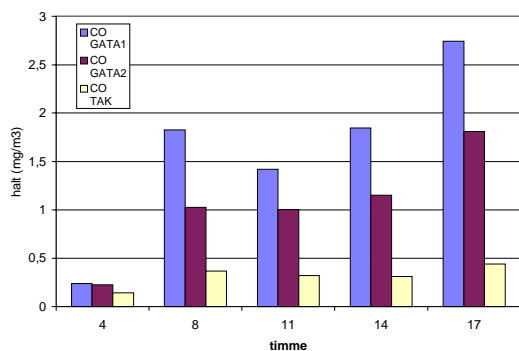


Figur 4 Dygnsmedelvärden av acetaldehydhalten i tak- och gatunivå på Sveavägen.

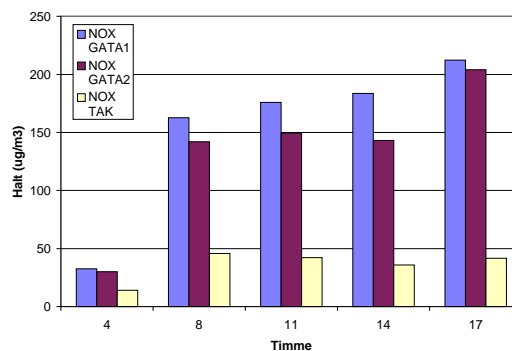
Formaldehydhalten och acetaldehydhalten följer i stort sett varandra väl, formaldehydhalten är dock högre. I gatunivå följer de nästan exakt samma mönster och även i taknivå med undantag för de två toppar som finns för formaldehyd, men ej för acetaldehyd. Kvoten mellan uppmätta värden för formaldehyd och acetaldehyd är ca 1,8. Förhållandet mellan formaldehyd och acetaldehyd kan användas som ett mått på antropogena och naturliga källor. Fotooxidation av enbart isopren förväntas ge en kvot på ca 10. Låga kvoter är en indikation på antropogena källor (Gaffney m fl, 1997). Mätningar i Söderledstunneln visar en kvot på 0,64 för emissionsfaktorerna för vägtrafik (Johansson m fl, 1997).

Trafikens inverkan på halterna framgår tydligt om man jämför med kolmonoxid (CO) och NO_x^3 . Dygnsmedelvärdena för CO är mycket högre i gatunivå och halterna är som högst vid tidpunkterna för rusningstrafik, figur 5. NO_x -halten följer samma mönster som formaldehyd och acetaldehyd med högsta halter vid eftermiddagsrusningen, figur 6. Vid jämförelsen konstateras att halterna i samtliga fall är högre i gatunivå än i taknivå.

³ NO_x innefattar kväveföreningarna NO och NO_2 .



Figur 5 Kolmonoxidhalten i tak- och gatunivå vid Sveavägen under mätperioden 971013-971020.

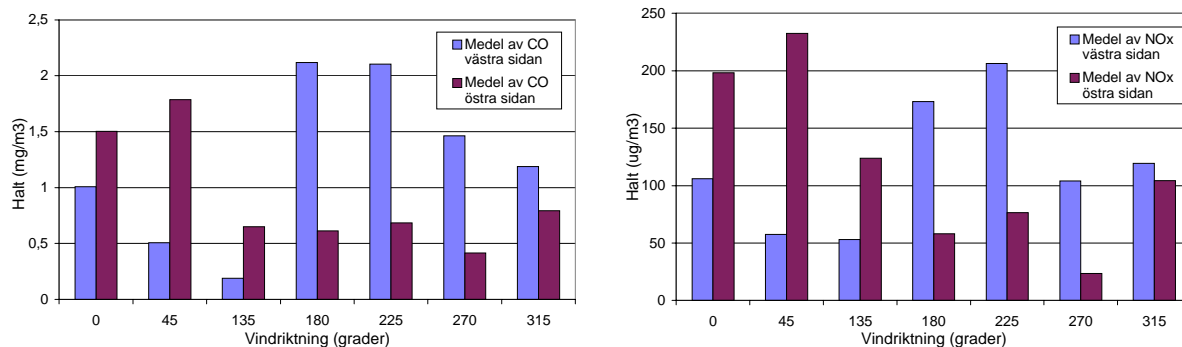


Figur 6 NO_x-halten i tak- och gatunivå vid Sveavägen under mätperioden 971013-971020.

Meteorologiska faktorer som är viktiga för luftföroreningsförhållanden är temperatur, vindhastighet och vindriktning. Vid kyla ökar utsläpp av kolmonoxid och kolväten från personbilar genom kallstarteffekter, är det däremot varmt minskar dessa utsläpp. Vid höga vindhastigheter är ventilationsmöjligheterna goda och halterna blir lägre. Vindriktningen påverkar halterna i gaturummet.

Mätningar av formaldehydhalten och acetaldehydhalten har enbart utförts på ena sidan av Sveavägen, den västra sidan. CO- och NO_x-halten mäts även på den östra sidan. Halterna kan variera väsentligt på de två sidorna av gatan beroende på vindens riktning. Är vindriktningen parallell med gatan blir luftföroreningshalterna på de båda sidorna relativt lika. Då vinden blåser tvärs över gatan uppstår ett vindfält med lä- och vindsida i gaturummet. Föroreningen förs över från vind- till läsidan, medan det kommer ny ”ren” luft på vindsidan. Halterna kan vara mycket högre på läsidan då detta inträffar.

Sveavägen sträcker sig från sydost till nordväst vilket ger läsidan på Sveavägens västra sida då det blåser sydvästlig vind och läsidan på den östra sidan då det blåser nordostlig vind. Meteorologisk mätdata från Torkel Knutssonsgatan innefattar vindriktningen under mätperioden. Medelvindar har beräknats för perioden, figur 7, och då vinden är sydvästlig (225°) är CO-halten högre på den västra sidan av Sveavägen. Då vinden är nordostlig (45°) är halten betydligt högre på den östra sidan av gatan. NO_x-halten följer samma mönster. Då vinden är nordvästlig (315°) är halterna relativt jämna för både CO och NO_x. Då formaldehyd och kolmonoxid har liknande dygnsvariationer kan vi anta att formaldehydhalten på östra sidan följer samma mönster som CO-halten där. Detta skulle betyda att i de fall då vinden är östlig är halterna högre på Sveavägens östra sida än vad som uppmätts på den västra sidan. För kolmonoxid är kvoten mellan lä- och vindsida ca 3. För NO_x fås i stort sett samma kvot.



Figur 7 Medelhalter av CO och NO_x på västra och östra sidan av Sveavägen för olika vindriktningar.

Uppehållstiden för formaldehyd är i storleksordningen timmar så emissioner av formaldehyd på andra platser borde inte ge ett bidrag till halten i Stockholm, vilket däremot fotokemin kan göra. Förmodligen har dock fotokemin en mycket liten betydelse under denna årstid.

Emissionsdatabasen

I emissionsdatabasen lagras emissionsfaktorer och annan information om källorna, t ex utsläppshöjd trafikflöde, fordonstyp, trafikrytm mm I Airviro definierar man tre olika källor (Airviro User Documentation):

- Punktkällor - emissioner från en väldefinierad position, relativt liten och begränsad volym, t ex en skorsten.
- Areakällor - emissioner från en källa spridd över en rektangulär area, används då man inte vet exakt var emissionen kommer ifrån, kan vara t ex en bensinstation.
- Linjekällor - emissioner jämnt fördelade över en linje, t ex vägar.

Linjekällor innefattar således utsläpp från vägtrafiken. Eftersom utsläppen varierar för olika fordon krävs en indelning av fordonstyper och reningsgrader. Indelningen av fordonstyper i databasen är motsvarande den i Vägverkets EVA-modell (Hammartröm m fl 1994). De olika fordonstyperna har definierats i tre olika reningsgrader, A, B och C.

- Pb A Personbil utan katalysator, representerar fordonsparken 1986 i icke åldrat skick.
- Pb B Personbilar med katalysator, miljöklass 3.
- Pb C Personbilar med katalysator, miljöklass 1.

- Lb A Tungt fordon, 1985-1986 års fordonspark.
- Lb B Tungt fordon, miljöklass 3.
- Lb C Tungt fordon, miljöklass 1.

- Lbs A Tungt fordon med släp, 1985-1986 års fordonspark.
- Lbs B Tungt fordon med släp, miljöklass 3.
- Lbs C Tungt fordon med släp, miljöklass 1.

Bensindrivna fordon

Personbilar som tillverkats 1989 eller senare måste vara utrustade med katalysator vilket har gjort att kolväteutsläppen minskat väsentligt (Björklund, 1996). Reningseffekten är bättre ju nyare katalysatorn är. Fortfarande finns en stor del bilar utan katalysatorrening kvar i trafik, i Stockholm utgörs ca 50% av personbilarnas trafikarbete av fordon som ej är utrustade med katalysator. För bensindrivna bilar utan katalysator har emissionsdata tagits från litteraturen liksom för bensindrivna bilar med katalysator (Westerholm m fl, 1994). I databasen krävs emissionsdata för olika hastigheter och körförhållanden. Den information som finns vad gäller formaldehyd har gällt speciella körcykler och inte specifika hastigheter. Dessa data från olika körcykler har fått räknas om till enskilda hastigheter i den mån det varit möjligt. En faktor har beräknats för formaldehyd och acetaldehyd vilken multipliceras med HCexhaust i fordonsdatabasen. HCexhaust är de ämnen, mer eller mindre skadliga för omgivningen, som bildats genom den ofullständiga förbränningen som sker i bilmotorer. Denna faktor har beräknats enligt följande:

$$x = \frac{\text{mg aldehyd}}{\text{fordonskilometer}} \cdot \frac{1}{\text{mg HCexhaust} / \text{fordonskilometer}} \cdot 100$$

För att ge en bättre noggrannhet multipliceras uttrycket med 100. Den färdiga beräkningen måste därför sedan divideras med 100 för att ge ett korrekt resultat.

Dieseldrivna fordon och etanoldrivna bussar

Emissionsfaktorer för dieseldrivna lastbilar har tagits från Westerholm m fl, (1994). På samma sätt som för personbilar har olika körcykler räknats om till specifika hastigheter. För dieseldrivna lastbilar med släp har det ej funnits någon emissionsdata att tillgå. Från den redan existerande databasen för kolväten, där emissionsdata finns för lastbilar med släp, har antagits att förhållandet mellan lastbil med och utan släp är detsamma för formaldehyd och acetaldehyd som för kolväten. Formaldehyds och acetaldehyds emissionsfaktorer för lastbilar med släp erhålls genom att dividera HCexhaust för lastbilar med släp med HCexhaust för lastbilar utan släp samt multiplicera detta med aldehydernas emissionsfaktorer för lastbilar utan släp. Till dieseldrivna lastbilar räknas också dieseldrivna bussar. Etanoldrivna bussar utgör också en källa för aldehyder, främst acetaldehyd. SL har en total vagnpark på 240 bussar som körs i innerstaden, varav 180 stycken är etanolbussar. Dessa har ej kartlagts i EDB:n.

Flygtrafik

Inom flygtrafiken är det jettrafiken som står för huvuddelen av utsläppen (Luftfartsverket, 1994). Stockholms län har två större flygplatser, Arlanda och Bromma flygplats. Arlanda flygplats har en stor jettrafik, ca 90 000 flygplan/år, och utsläpp på ca 56 ton formaldehyd/år (Luftfartsverket, 1994). På Bromma flygplats består flygtrafiken till stor del av turbopropflygplan och allmänflyg och utsläppen är små, ca 0,2 ton formaldehyd/år (Luftfartsverket, 1994). Även servicetrafiken står för en del av utsläppen, men dessa är små relativt utsläppen från jettrafiken. Emissionsfaktorer gäller för utsläpp upp till 200 meters höjd, utsläpp från högre höjder ingår ej.

Småskalig vedeldning

Utsläppen från vedeldning är lokaliserade till låghusområden eftersom det är där det finns flest vedeldade pannor. Fortfarande dominerar vedeldade villapannor av äldre typ med vattenkyld eldstad och temperaturen i dessa är ofta så låg att förbränningen blir ofullständig. Moderna miljögodkända pannor har ofta en keramiskt isolerad eldstad som tillåter en högre temperatur och därmed en bättre förbränning. Utsläppen från vedeldningen har räknats fram med information från litteraturen om vedförbrukning, energiåtgång och andel gamla och nya pannor, (Stoseb, 1992, Naturvårdsverket 1993 och 1994). Det beräknade utsläppet är ca 20 ton formaldehyd/år. Utsläppen är fördelade över året och är störst i december och januari och som minst under juni, juli och augusti.

Arbetsredskap

Till arbetsredskap räknas borraragregat, pålningsmaskiner, gräsklippare, motorsågar och dylikt. Då det inte funnits någon uppgift om emissionsfaktorer för dessa källor antas att förhållandet mellan formaldehydutsläppet och den ofullständiga förbränningen är detsamma för dessa motorer som för personbilar utan katalysator. Denna faktor multipliceras med VOC⁴ i EDB:n.

Arbetsfordon

Under arbetsfordon finns diesel- och bensindrivna grävmaskiner, gaffeltruckar etc. Då det även här saknats uppgift om emissionsfaktorer har antagits samma som för lastbil med dieselmotor multiplicerat med NO_x i EDB:n. Utsläppen fördelas jämnt över året dagtid.

Arbetsfartyg, färjor och handelsfartyg

För arbetsfartyg antas aldehydemissioner vara lika som för lastbil med dieselmotor. Ett förhållande mellan aldehyden och NO_x har beräknats (Westerholm m fl 1994) och sedan multiplicerats med NO_x-emissionerna i EDB:n. Till arbetsfartyg räknas statsskepp (marinens, sjöfartsverkets och tullverkets fartyg), bogserare, tankfartyg, passagerarfartyg, seightseeingbåtar, dykerifartyg, etc. För färjor och handelsfartyg har antagits samma emissionsfaktorer som arbetsfartyg.

Fritidsbåtar

Utsläppen är fördelade per kommun enligt andel av fritidsbåtar vilket ger fel fördelning i flera kommuner då fritidsbåtarna förmodligen även trafikerar farvatten tillhörande andra kommuner. Inga emissionsfaktorer för fritidsbåtar har funnits att tillgå varför förhållandet mellan aldehydutsläppet och den ofullständiga förbränningen för personbilar utan katalysator har använts, liksom för arbetsredskap.

Övriga källor

Grafisk industri, lacktillverkning samt annan industri ger mycket små utsläpp jämfört med de andra källorna.

⁴ VOC står för "Volatile organic compounds", dvs flyktiga organiska ämnen.

Nedan är de olika källorna som kvantifierats och lagts in i EDB:n sammanfattade i en tabell.

Tabell 1 Källor och emissionsfaktorer.

	Fördelnings- nyckel	Faktor	Övrigt	Källa för emissionsfaktor
Vägtrafik <i>formaldehyd</i> <i>acetaldehyd</i>	Linje	Faktor · HCexhaust Faktor · HCexhaust	Faktorn varierar för olika fordonstyper	Se Appendix C, Hcexhaust i EDB:n
Vedeldning <i>formaldehyd</i>	Area, fördelad på låghus- bebyggelse	20 ton/år	Baserat på information om vedförbrukning i Stockholms län	Stoseb (1992), Naturvårds- verket (1993, a och b)
Arbetsfartyg <i>formaldehyd</i> <i>acetaldehyd</i>	Area	$7,317 \cdot 10^{-3} \cdot \text{NO}_x$ $6,098 \cdot 10^{-3} \cdot \text{NO}_x$	Lastbil med dieselmotor	Westerholm m fl (1994), EDB:n
Arbetsfordon <i>formaldehyd</i> <i>acetaldehyd</i>	Area	$7,317 \cdot 10^{-3} \cdot \text{NO}_x$ $6,098 \cdot 10^{-3} \cdot \text{NO}_x$	Lastbil med dieselmotor	Westerholm m fl (1994), EDB:n
Arbetsredskap <i>formaldehyd</i>	Area	$2,406 \cdot 10^{-2} \cdot \text{VOC}$	Personbil utan katalysator	Westerholm m fl (1994), EDB:n
Flyg <i>formaldehyd</i> <i>acetaldehyd</i>	Area	56 ton/år 0,2 ton/år	Arlanda Bromma	Luftfartsverket (1994)
Färjor och handelsfartyg <i>formaldehyd</i> <i>acetaldehyd</i>	Punkt och linje	$7,317 \cdot 10^{-3} \cdot \text{NO}_x$ $6,098 \cdot 10^{-3} \cdot \text{NO}_x$	Lastbil med dieselmotor	Westerholm m fl (1994), EDB:n
Fritidsbåtar <i>formaldehyd</i>	Area	$2,406 \cdot 10^{-2} \cdot \text{VOC}$	Personbil utan katalysator	Westerholm m fl (1994), EDB:n

Utifrån de inlagda emissionerna kan det totala utsläppet av formaldehyd beräknas i EDB:n. Vägtrafiken utgör den absolut största källan och står för närmare 95% av utsläppen i Storstockholm. I hela länet utgör vägtrafiken ca 88% av utsläppen, varav ca hälften från tung trafik och hälften från personbilar. Det totala utsläppet från alla källor i Storstockholm är ca 1800 ton/år. För hela länet är det totala utsläppet 2300 ton/år. Den näst största källan i Storstockholm är arbetsredskap och arbetsfordon. I hela länet ger sjöfarten det näst största bidraget p g a färjetrafiken. I Storstockholm utgör flygtrafiken en mycket liten del av emissionerna, utsläppen från Bromma flygplats är relativt små, alla andra källor ger större emissioner. För hela länet kommer däremot flygtrafiken på fjärde plats p g a Arlanda flygplats. Hushållutsläpp, som består av t ex desinfektionsmedel, konserveringsmedel och lim, ger det minsta bidraget för hela länet.

Tabell 2 Emissioner av formaldehyd från EDB:n.

Källa	Storstockholm utsläpp (ton/år)	Stockholms län utsläpp (ton/år)
Vägtrafik	1700	2300
Sjöfart	40	124
Flygtrafik	0,2	56
Vedeldning	11	20
Hushållsutsläpp	0,62	1,4
Arbetsredskap och arbetsfordon	52	70
Totalt	1800	2600

Spridningsberäkningar

Spridningsberäkningar har utförts både med gauss- och gridmodell. Indata till beräkningarna med gaussmodellen är en klimatologi, i detta fall utifrån 180 väderfall under sommaren 1994. Med gridmodellen simuleras en specifik tidsperiod där observerade meteorologiska data används. Spridningsberäkningar för formaldehyd och acetaldehyd har utförts. Fotokemiska reaktioner inkluderas ej i spridningsberäkningarna.

Gaussmodellen

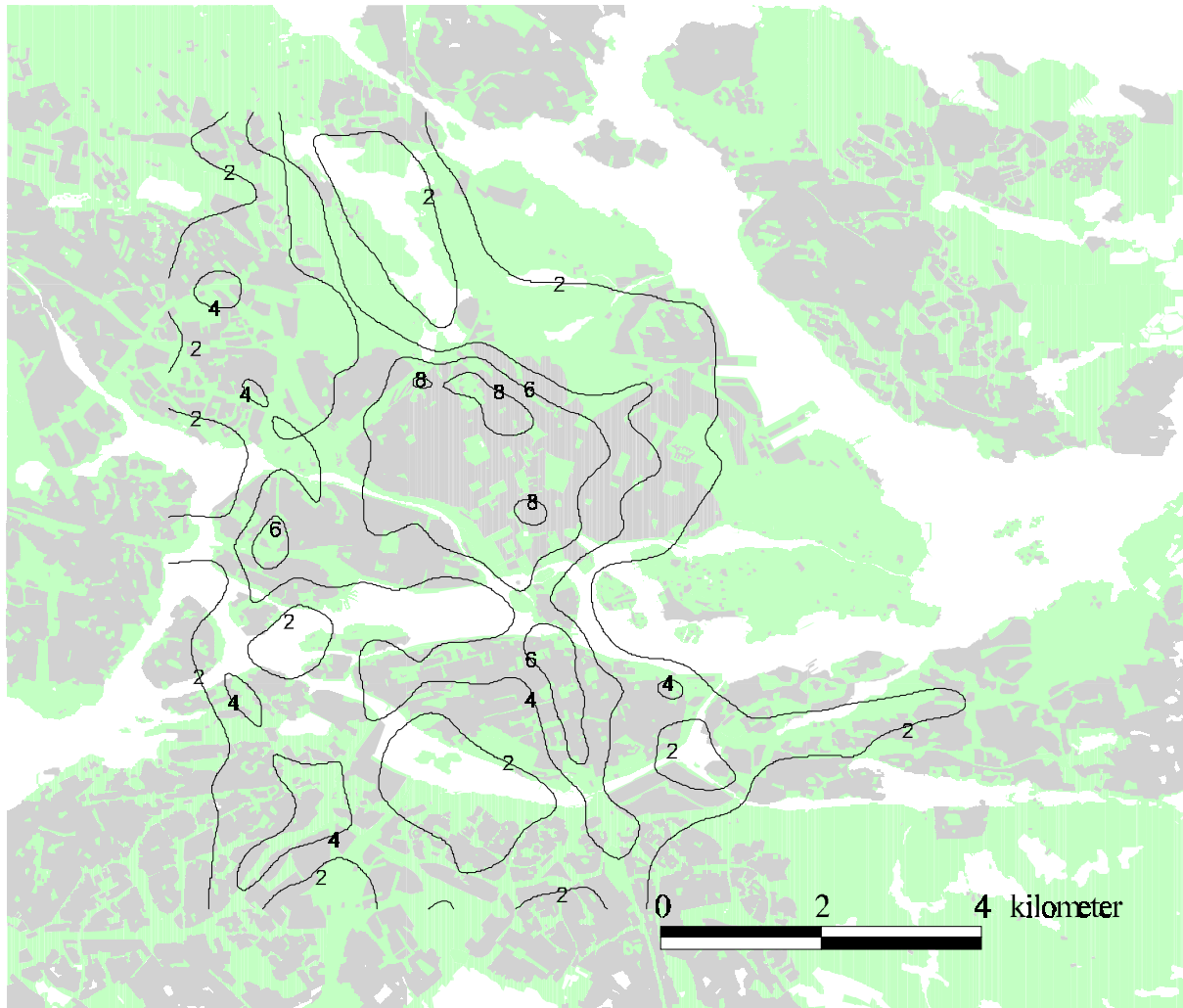
Gaussmodellen är baserad på en lagrangesk- gaussisk formulering och används bäst för beräkningar på små skalor på områden där topografin är relativt jämn. Vindhastighet och vindriktning kan väljas liksom olika stabilitetsvillkor. Koncentrationen beräknas med följande plymekvation (Indic):

$$C = \frac{Q}{2\pi\sigma_y\sigma_zU} e^{-y^2/2\sigma_y^2} \left[e^{-(z-h_e)^2/2\sigma_z^2} + e^{-(z+h_e)^2/2\sigma_z^2} + e^{-(z+h_e-2h)^2/2\sigma_z^2} \right]$$

Q beskriver källorna, y och z är avståndet från källan i horisontell- respektive vertikalled. U är den horisontella vinden. Spridningsparametrarna σ_y och σ_z beräknas utifrån detaljerade meteorologiska mätningar av temperaturgradient, vindhastighet, vindriktning och vertikalvind. Med hjälp av en diagnostisk vindmodell beräknas vindfält och stabilitet i varje yta. h_e är plymhöjden.

Spridningsberäkningar för vägtrafiken och sjöfarten har genomförts eftersom de ger de största bidragen. De andra källorna ger ett mycket litet bidrag, vedeldningen t ex har i princip ingen betydelse i innerstaden. I låghusområden kan däremot vedeldningen ge ett bidrag, men då bara under vinterhalvåret. Även sjöfarten ger ett mycket litet bidrag i innerstaden jämfört med vägtrafiken varför spridningsberäkningen för sjöfarten ej redovisas.

Resultatet för vägtrafiken visas i figur 8. De högsta koncentrationerna finns i de mest trafikerade områdena i innerstaden. På Norrmalm beräknas halterna vara över $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ och på Södermalm beräknas halterna vara över $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Beräkningarna tar ej hänsyn till fotokemisk bildning av formaldehyd.



Figur 8 Spridningsberäkning med Gaussmodellen i Storstockholm under sommarsäsong, endast vägtrafik. Enheten är i $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

För beräkningarna i figur 8 har emissionsfaktorn för den tunga trafiken varit för låg, vilket gör att halterna är underskattade.

Gridmodellen

Gridmodellen är baserad på eulersk advektion-diffusion och kan användas till spridningsberäkningar för större områden och med mer komplicerad topografi (t ex dalar) jämfört med Gaussmodellen. Gridmodellen löser inte upp individuella byggnader utan dessa behandlas i modellen som skrovlighet. Byggnader ger en skrovligare yta och även mer friktion. Friktionen ger en lägre vindhastighet men ökar samtidigt den vertikala omblandningen vilket påverkar spridningen.

Höjden som används för beräkningarna är 2 meter men den kan ändras av användaren. I höghusområden motsvarar då 2 meter koncentrationen i takhöjdsnivå (ej gatuhalter).

Modellen är baserad på följande tredimensionella ekvation (Indic):

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} + w \frac{\partial c}{\partial z} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial z} \left[\rho \left(K_z \frac{\partial c}{\partial z} + w_s c \right) \right] + \frac{Q}{\rho} \quad \text{där}$$

c = koncentrationen

u, v, w = vindhastighets komponenter

ρ = luftens densitet

w_s = sedimentationshastighet

Q = källor

K_z = vertikal turbulent diffusionskoefficient

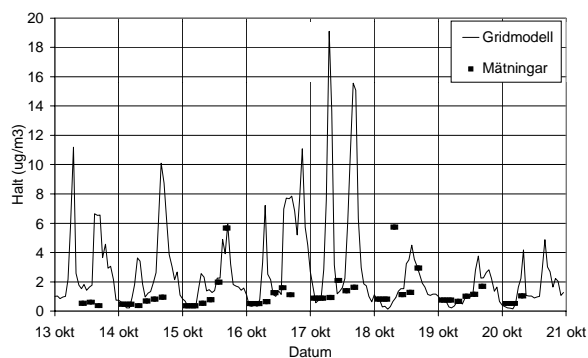
K_z beräknas utifrån meteorologiska mätningar på en eller flera platser i området.

Ekvationen löses numeriskt på ett terrängföljande koordinatsystem. En vindmodell används för att generera vind- och stabilitetsdata till spridningsmodellen.

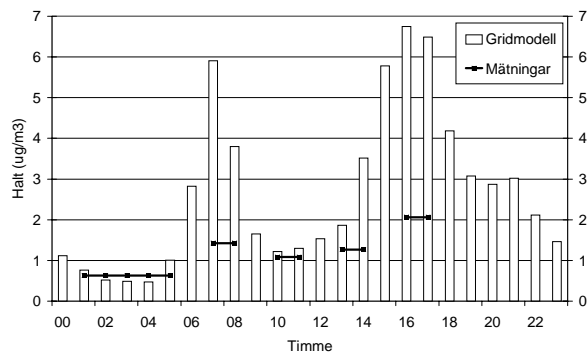
Beräkningar med gridmodellen har utförts vid Sveavägen för samma tidsperiod som mätningarna (971013-971020). Modellberäkningarna tar endast hänsyn till utsläppen i Stockholms innerstad samt Solna. Ingen korrektion för bidrag från källor utanför området har gjorts.

Jämförelse mätresultat och spridningsberäkningar

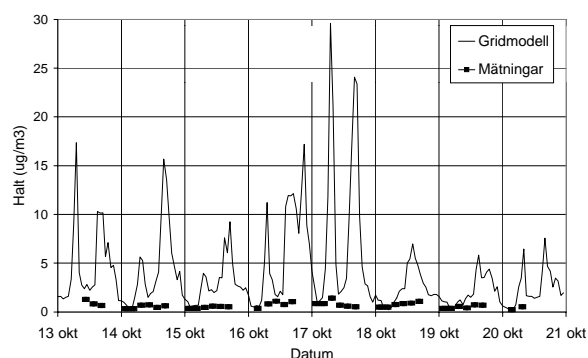
Generellt verkar gridmodellen överskatta halterna (figur 9). En medeldygnsvariation visar att de högsta halterna återfinns vid tidpunkter för rusningstrafik, dvs klockan 7-9 på morgonen och 16-18 på eftermiddagen, enligt förväntningar (figur 10). Om det verkligen är så att det är spridningsmodellen som överskattar halterna (och inte fel i emissionsdatabasen) borde vi kunna se ett liknande uppträdande för NO_x . Slb-analys utför kontinuerligt mätningar av NO_x och dessa har visat sig vara tillförlitliga, varför vi kan använda oss av NO_x som riktlinje. Även emissionsdata är bättre för NO_x . Modellen verkar inte överskatta halterna av NO_x utan de stämmer ganska bra överens med mätningarna, figur 13. Utifrån detta kan vi förmoda att felet inte ligger i själva modellen utan i emissionsdatabasen. För acetaldehyd ger gridmodellen högre värden än mätningarna (figur 11 och 12), skillnaden är ännu något större än för formaldehyd. Den beräknade genomsnittliga dygnsvariationen i NO_x -halten tycks dock ligga något förskjuten i förhållande till mätningarna, figur 14. Dessutom tycks dygnsvariationen i emissionerna vara för stora. Skillnaden mellan rusningstid och annan tid är i vissa fall 40-50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Det skall även tilläggas att bakgrundshalter (som i detta fall utgör bidrag till halterna från källor utanför beräkningsområdet) ej är med i modellberäkningarna.



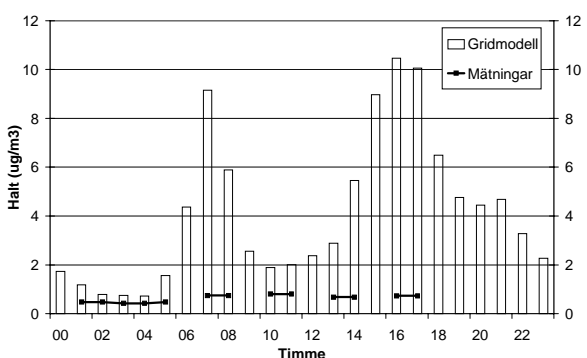
Figur 9 Jämförelse av formaldehydhalten beräknad med gridmodellen samt uppmätt.



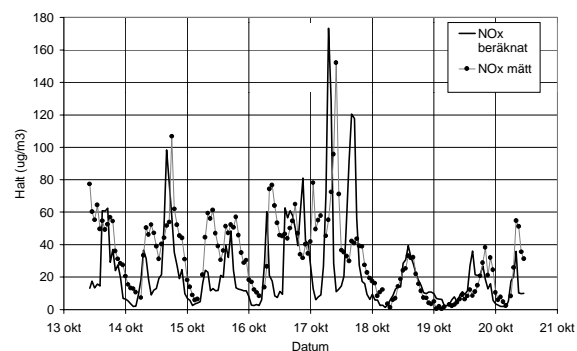
Figur 10 Medeldygnsvariation av formaldehydhalten beräknad med gridmodellen samt utifrån mätningar.



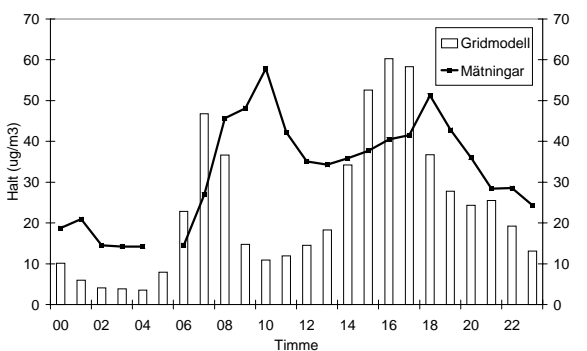
Figur 11 Jämförelse av acetaldehydhalten beräknad med gridmodellen samt uppmätt.



Figur 12 Medeldygnsvariation av acetaldehydhalten beräknad med gridmodell samt utifrån mätningar.



Figur 13 NO_x-halten beräknad med gridmodellen samt uppmätt vid Sveavägen.



Figur 14 Medeldygnsvariation av NO_x-halten beräknad med gridmodell samt utifrån mätningar.

I tabell 3 nedan jämförs gridmodellens beräkningar med mätningar på Sveavägen. Mätvärdena för formaldehyd och acetaldehyd är lägre än gridmodellens värden. Anledningen till de stora standardavvikelseerna är halternas dygnsvariation. Överensstämmelsen är sämst i rusningstid då halterna är högst. De beräknade emissionerna i EDB:n bygger på genomsnittliga trafikförhållanden (trafikflöde, fordonssammansättning, trafikrytm mm) men under mätperioden kan de verkliga trafikförhållandena ha varit annorlunda.

Jämförelse med TDLAS metoden (Gilpin m fl 1997) antyder att de uppmätta halterna av formaldehyd och acetaldehyd kan vara underskattade med 30-40%.

Tabell 3 Jämförelse mellan gridmodellen och mätningar för NO_x, formaldehyd och acetaldehyd.

Ämne	Gridmodell		Mätningar		Medelskillnad (%)
	Medel ± stdav (µg / m ³)	Max (µg / m ³)	Medel ± stdav (µg / m ³)	Max (µg / m ³)	
NO _x	25 ± 32	173	33 ± 26	152	24
Formaldehyd	2 ± 4	19	1,14 ± 1,1	6	43
Acetaldehyd	4 ± 6	30	0,65 ± 0,3	1	84

Enligt gridmodellen och mätningar i bl a Söderledstunneln är acetaldehydhalten högre än formaldehydhalten. Mätningar vid Sveavägen uppvisar ett omvänt förhållande med högre halter av formaldehyd. I Söderledstunneln bidrar enbart vägtrafiken till emissionerna till skillnad från Sveavägen där bakgrundshalter samt andra källor påverkar. Ej heller i beräkningar med gridmodellen är bakgrundshalter med.

Fotokemins inflytande på aldehydhalterna

För att studera fotokemins inflytande används en boxmodell. Den har ursprungligen utvecklats av Rodhe, Crutzen och Vanderpol (1980). Denna boxmodell, som är avsedd för långväga transport, oxidation av svaveldioxid och kväveoxider genom atmosfären, har anpassats och modifierats för formaldehyd. Emissionsdata har tagits från EDB:n, sommar- och vinterförhållanden, och lagts in i boxmodellen. Boxmodellen har körts för dessa två förhållanden med enbart fotokemi och fotokemi + emissioner. Modellen är modifierad m a p dygnsvariation i fotolyshastigheter och vissa kemiska reaktioner.

Beskrivning av modellen

Modellen är en tänkt box med en horisontell dimension på flera hundra kilometer och i vertikalled ungefär en kilometer, d v s till en antagen blandningshöjd. Inuti boxen är luften välblandad. Initialvärdena på koncentrationerna hos föreningarna i boxen (se tabell 4) är tänkta att representera medelförhållandena i bakgrundsluft i Mellansverige.

Boxen förflyttar sig med vinden och koncentrationerna inuti boxen ändras p g a kemiska transformationer, sänkprocesser och inblandningen av den omgivande luften. Denna inblandning beskrivs som ett konstant byte av massa med den omgivande luften där koncentrationerna är specificerade och hållna konstanta.

För boxen gäller följande ekvation:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{Q}{H} + P - S_1 - S_2$$

där

Q = källor

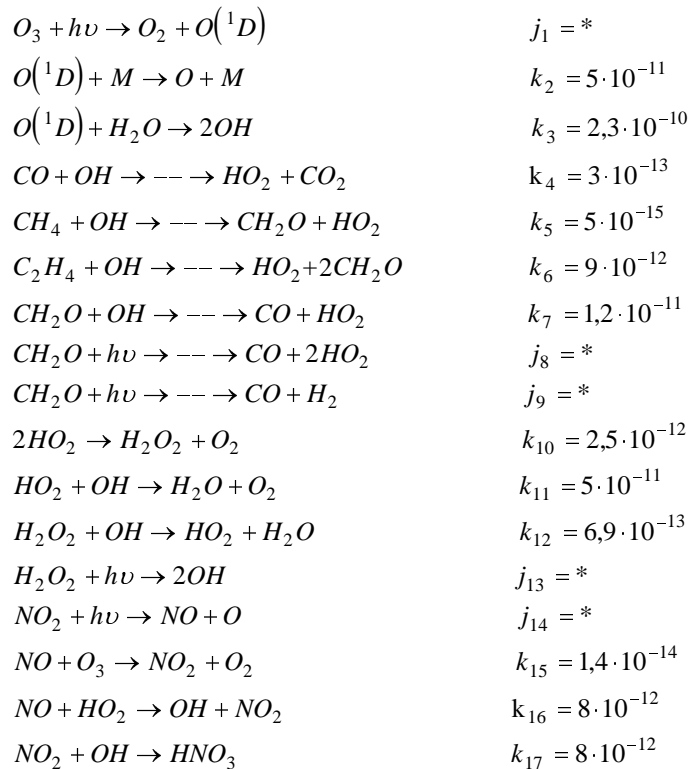
H = blandningshöjden

P = fotokemisk bildning

S₁ = fotokemisk nedbrytning

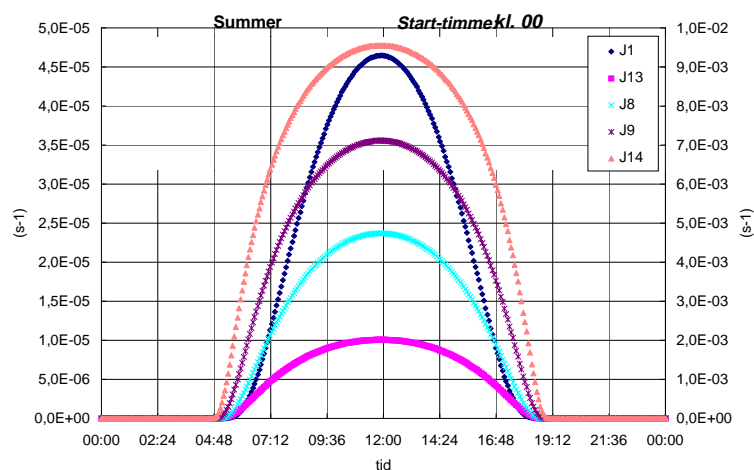
S₂ = sänkterm innehållande torrdeposition och utspädning

De kemiska reaktionerna som används i modellen är följande (Rodhe, H. m fl 1981):



* Reaktionshastigheten för fotolysen är beroende av tid på dygnet, se figur 15

Reaktionen som bildar ozon, $O + O_2 \rightarrow O_3$, antas ske momentant.



Figur 15 Fotolyshastigheter under sommaren. J1,J8,J9 och J13 hör till den vänstra y-axeln, J14 hör till den högra y-axeln.

Utförande

Boxmodellen är utformad i Excel och det är lätt att ändra på t ex årstid, luftens utbytestid, bakgrundshalter, initialvärden mm I EDB:n beräknas emissioner från area-, linje-, punkt-, och gridkällor för vinter- och sommarförhållanden. Dessa emissioner, för NO_x, CO och formaldehyd, kopieras över till Boxmodellen i Excel. Emissioner av eten har uppskattats genom att dividera CO med förhållandet CO/eten utifrån en samvariation i halterna av eten och kolmonoxid (Möller, 1990). Indata för emissioner av formaldehyd kommer också från EDB:n, dvs databasen som skapades utifrån litteraturstudier.

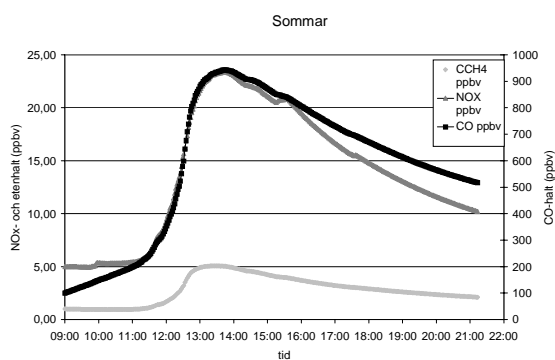
Initialvärden och bakgrundshalter av ämnen som modellen utgår ifrån är antaganden baserade på tidigare mätningar. Dessa värden är listade i tabell 4 nedan.

Tabell 4 Antagna initialvärden och bakgrundshalter i boxmodellen.

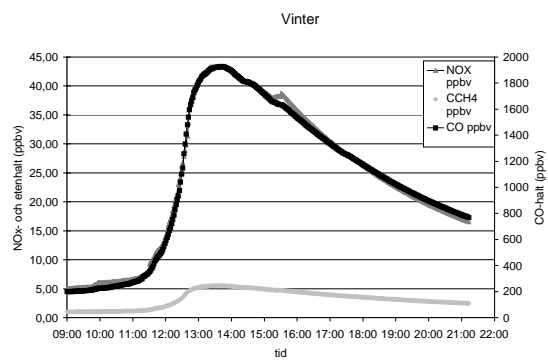
Ämne	Initialvärden (ppbv)		Bakgrundshalt (ppbv)	
	Vinter	Sommar	Vinter	Sommar
H ₂ O ₂	0,015	0,15	0	0
SO ₂	3	1	2	2
NO _x	5	5	5	5
C ₂ H ₄	1	1	1	1
O ₃	20	50	20	50
H ₂ SO ₄	0,5	0,5	0,1	0,1
HNO ₃	0,3	0,3	0,01	0,01
CO	200	100	200	200
CH ₂ O	0,1	0,1	0,1	0,3
HO ₂	0,01	0,01	0,001	0,001
CH ₄	1400	1400	1400	1400

Den tänkta boxen förflyttar sig över Stockholms län med en sydlig vind från Södertörn i söder och upp mot Norrtälje i norr. Luften i boxen omsätts var femte timme. Antalet steg för boxen är 346 stycken och tidssteget 115 sekunder vilket ger medelhastigheten 4,6 m/s. I ost-västlig riktning sträcker sig boxen 200 km och i nord-sydlig riktning 580 m. Boxen förflyttar sig norrut ca 200 km. Starttiden för boxen är kl 9.00.

De högsta koncentrationerna av kolväten finns i innerstaden där vägtrafiken ger ett stort bidrag genom ofullständig förbränning av bränslen. Emissionerna av NO_x, CO, eten och formaldehyd har justerats mot mätvärden i innerstaden för att modellens kemi skall motsvara innerstadsförhållanden. (Slb-analys, 1995 och opublicerat material Slb-analys). Av figurer framgår NO_x-, CO- och etenhalter för sommar och vinter (figur 16 och 17).



Figur 16 Halter av CO, NO_x och eten i boxmodellen under sommaren.



Figur 17 Halter av CO, NO_x och eten i boxmodellen under vintern.

Halten av formaldehyd har beräknats i Stockholm med boxmodellen för sommar och vinter. Fotolyshastigheter beräknas för molnfri himmel en dag mitt i juni. I vinterfallet antas molnfri himmel en dag mitt i december. För dessa två typförhållanden simuleras två situationer;

- 1) enbart fotokemi och
- 2) fotokemi och emissioner.

Vid fallet enbart fotokemi sätts emissionerna till noll.

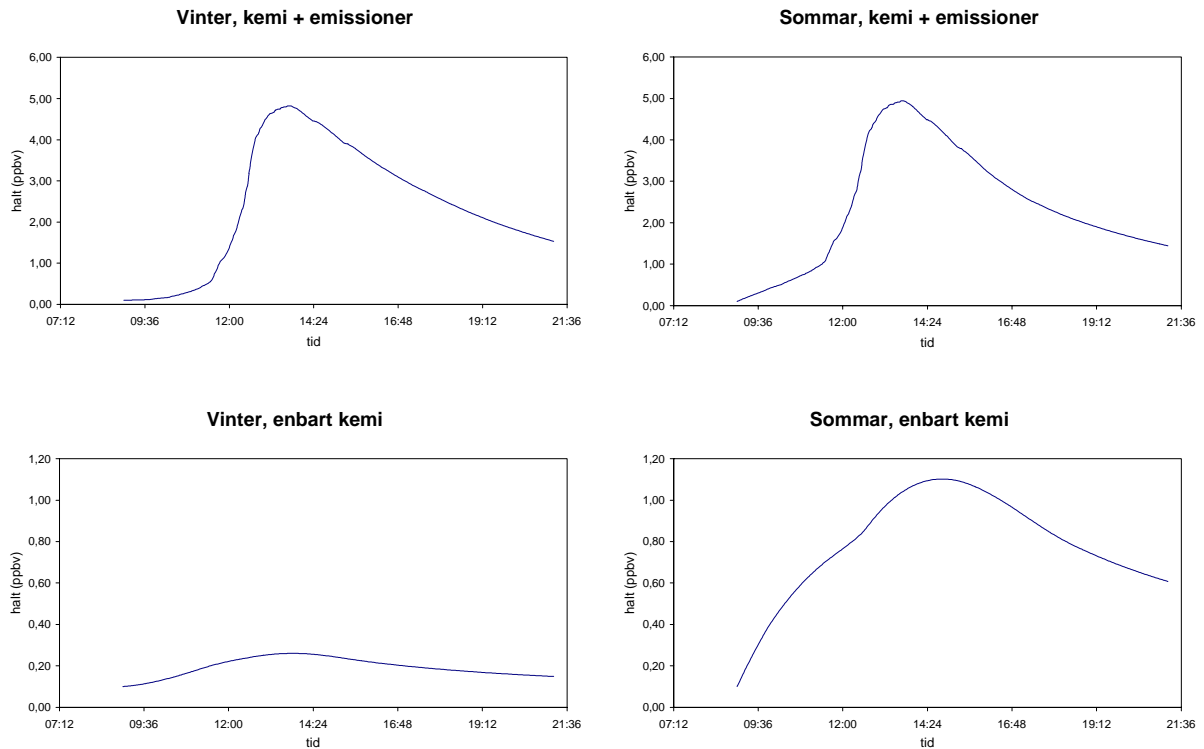
Resultat från boxmodellen

Resultaten från simuleringar med boxmodellen visar hur mycket fotokemi och emissioner betyder för bildningen av formaldehyd.

Diagrammen nedan, figur 18, visar halten av formaldehyd under vinter respektive sommar för de två fallen kemi + emissioner och enbart kemi. I fallet enbart kemi har emissionerna av formaldehyd satts till noll. Vi ser att halten är mycket lägre för fallet enbart kemi vinter än för enbart kemi sommar. Fotokemin spelar en större roll för bildningen av formaldehyd under sommaren. Formaldehydmissionerna är satta till lika stora under vinter och sommar eftersom vi har begränsade uppgifter om formaldehydhalter i Stockholm. Det är emissionerna som står för största bidraget till halten av formaldehyd i båda fallen. På vintern fås 22 ggr högre halt med emissioner och på sommaren fås en 4,7 ggr högre halt. Kemin bidrar således vintertid med 4,5% av formaldehydhalten och sommartid med 21%. För det studerade fallet förflyttar sig boxen över länet så att den befinner sig över innerstaden vid 12-13 tiden. En topp erhålls vid denna tidpunkt då det största bidraget från fotokemin sammanfaller med de högre

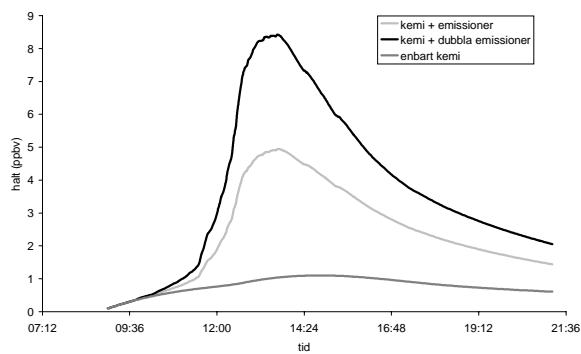
emissionerna i staden, orsakade av trafiken. En samverkan mellan emissioner av kolväten och fotokemisk bildning verkar gälla.

P g a att bilar släpper ut mer avgaser vid kallstartar (vilket bidrar till mer kolväten) kan man anta att emissionerna är större på vintern än på sommaren. Trafiken är dessutom något mindre på sommaren (i innerstaden). Emissionerna spelar förmodligen också en större roll på vintern, eftersom det då också ofta är sämre spridningsförhållanden (inversion t ex).

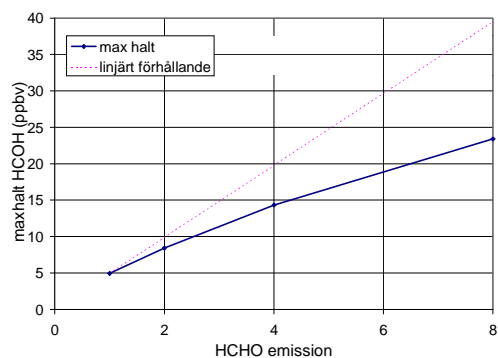


Figur 18 Formaldehydhalten vinter och sommar för fallen då fotokemi och emissioner är inkluderade samt då enbart fotokemin är inkluderad. Modellkörningen visar resultat med justerade halter.

Figur 19 nedan visar formaldehydhalten under sommaren i tre olika fall. Fallet "kemi + emissioner" skall representera halten som vi har i innerstadsluften. Vid en fördubbling av formaldehydmissionerna fås inte en fördubbling av halten, se figur 20. Emissionerna av formaldehyd spelar även en roll för den fotokemiska bildningen av formaldehyd, som ökar då emissionerna ökar. Enbart fotokemin, utan någon inverkan från emissioner av formaldehyd, ger inte så höga halter. Formaldehydhalterna är som högst mitt på dagen då även solinstrålningen är mest effektiv. Halterna, då emissionerna är inblandade, har en tydligare topp under samma tidsperiod, detta p g a att emissionerna är som högst vid denna tidpunkt.

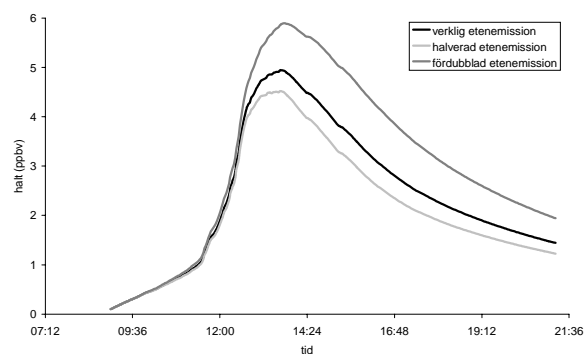


Figur 19 Formaldehydhalten under sommaren

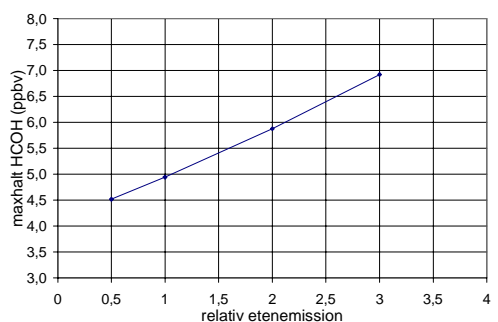


Figur 20 Maximala halten av formaldehyd vid olika stora emissioner av formaldehyd. Förhållandet är inte linjärt.

Den fotokemiska bildningen av formaldehyd är beroende av att kolväten såsom eten emitteras. Figuren nedan, figur 21, visar hur formaldehydhalten varierar med olika inverkan från eten. Innan den fotokemiska produktionen kommer igång betyder inte etenemissionerna något utan det är först mitt på dagen som de är av betydelse.



Figur 21 Formaldehydhalten vid olika påverkan från eten (sommar).



Figur 22 Maximala halten av formaldehyd vid olika stora etenemissioner. Relativa etenemissionen=1 är standardfallet.

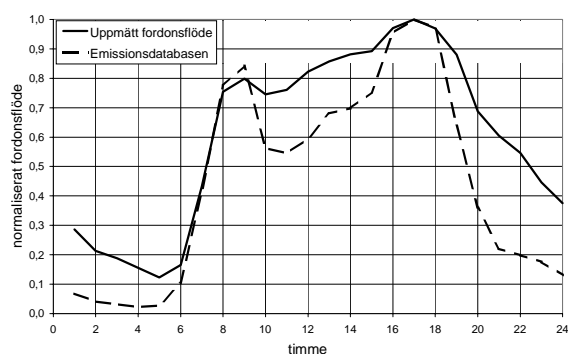
Vid en fördubbling av etenemissionen ökar den maximala formaldehydhalten med ungefär 1 ppbv, se figur 22, vid en tredubbling ökar den ytterligare 1 ppbv. Förhållandet är detsamma då etenemissionen halveras, den maximala formaldehydhalten minskar då med en halv ppbv. Eten är inte den enda alkenen vars emissioner påverkar halten av aldehyder. Om man förmodar att den totala alkenemissionen motsvarar en fördubbling av etenemissionen blir ökningen av den maximala formaldehydhalten endast 16%.

Slutsatser och kommentarer

Halter av formaldehyd som uppmätts i Stockholms innerstad, under mätveckan i oktober, överskrider ej av WHO rekommenderat riktvärde. Den högsta halten i gatunivå som uppmättes var $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Riktvärdet för utomhusluft, som är $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, tangeras således.

Enligt beräkningar med gridmodellen överskrider halterna vid flera tillfällen de uppmätta värdena. Förmodligen orsakas detta av fel i emissionsdatabasen, dvs fel i indata gällande fordon och maskiner. Gaussmodellen uppvisar värden i samma storlek som mätningarna med en viss överskattning. Dessa halter motsvarar sommarhalvårsmedelvärden baserade på en klimatologi utifrån 180 väderfall under sommaren 1994. På Norrmalm beräknas dessa halter vara omkring $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$. För att åstadkomma bättre modellresultat behövs säkrare indata till EDB:n. Eftersom vägtrafiken är den viktigaste källan krävs bättre indata i form av emissionsfaktorer för specifika hastigheter och säkrare emissionsfaktorer för lastbilar och bussar t ex. I detta arbetes slutskede har det visat sig att vissa emissionsfaktorer för formaldehyd och acetaldehyd som använts i modellberäkningarna är för låga (lastbilar och dieselbussar). Med de rätta emissionsfaktorerna inlagda i EDB:n kommer de beräknade halterna avvika ännu mer från de uppmätta värdena. Värdena i tabell 2 (sid 14) har korrigerats för detta fel. Då andelen tung trafik i innerstaden är liten kommer de beräknade halterna inte påverkas där i lika stor utsträckning som vid vissa genomfartslinjor, t ex Essingeleden och Uppsalavägen.

Modellberäkningar och mätningar av NO_x har tidigare visat sig stämma bra överens och i denna rapport har detta använts som ett mått på modellens tillförlitlighet. Den genomsnittliga dygnsvariationen i beräknade halter av NO_x tycks dock ligga något förskjutet jämfört med mätningarna. Det har visat sig att snarare än en förskjutning antar emissionsdatabasen en ”dipp” i fordonsflödet mitt på dagen vilket det uppmätta fordonsflödet ej visar. Denna minskning av fordonsflöde mitt på dagen avspeglar sig också i beräkningen av formaldehyd- samt acetaldehydhalten. I figur 23 nedan avspeglas skillnaden mellan emissionsdatabasens fordonsflöde samt det ”verkliga” fordonsflödet uppmätt på Sveavägen under mätperioden.



Figur 23 Uppmätt fordonsflöde samt fordonsflöde i emissionsdatabasen

Etanoldrivna fordon utgör också en källa för aldehyder, främst acetaldehyd, men då dessa fordon är relativt nya på marknaden har de ej kartlagts i EDB:n. Av de bussar som har sitt garage i Stockholms stad drivs ca 75% med etanol. Detta motsvarar ungefär 45% av det totala busstrafikarbetet i Stockholms stad vilket även innefattar trafikarbete av bussar med andra hemkommuner än Stockholm. I hela länet utgör de etanoldrivna bussarna ca 15% av det totala

busstrafikarbetet (Miljö 2000 (1996)). Genom en överslagsberäkning har den totala årliga emissionen av formaldehyd från etanolbussar beräknats vara ca 450 kg samt 2,5 ton för acetaldehyd (Boström m fl, 1996). Den övriga vägtrafiken i Storstockholm släpper ut ca 1700 ton formaldehyd per år och ca 1300 ton acetaldehyd per år. Trots att emissioner från de etanoldrivna fordonen utgör en mycket liten del av de totala utsläppen skulle de även kunna inkluderas i EDB:n. Dessa beräkningar kan ge uppgifter om storleken på halter som resenärer och andra, som dagligen vistas vid dessa bussar, exponeras för. Färdsträckorna för etanolbussarna i Stockholms innerstad kan läggas in som linjekällor.

Med hjälp av en boxmodell uppskattades fotokemins betydelse för formaldehydhalten. Trots att fotokemin är beroende av årstid och solinstrålning har boxmodellen visat att fotokemin inverkar även på vintern, om än mycket lite. På sommaren bidrar fotokemin med ca 20% till formaldehydhalten, vilket inte kan anses som försumbart. I denna rapport presenteras resultat från mätningar gjorda på hösten och spridningsberäkningar som utförts för samma period. För dessa beräkningar behövs egentligen inte en fotokemisk modell men för exempelvis vår och sommar spelar fotokemin en betydligt viktigare roll. En fotokemisk modell skulle då kunna ge ett mer korrekt resultat.

Appendix A

Korrigerade mätdata från Sveavägen 59 under mätperioden 971013-971020

datum	mätintervall	Formaldehyd (ug/m3)		Acetaldehyd (ug/m3)	
		Gata	Tak	Gata	Tak
1997-10-13	10:00-12:00	2,62	0,54	1,12	1,28
1997-10-13	13:00-15:00	1,91	0,62	0,70	0,82
1997-10-13	16:00-18:00	10,10	0,38	1,21	0,65
1997-10-14	01:00-06:00	0,42	0,48	0,89	0,32
1997-10-14	07:00-09:00	1,67	0,38	0,58	0,70
1997-10-14	10:00-12:00	2,28	0,70	0,97	0,71
1997-10-14	13:00-15:00	2,20	0,82	0,98	0,46
1997-10-14	16:00-18:00	5,47	0,96	2,16	0,63
1997-10-15	01:00-06:00	0,38	0,38	0,26	0,36
1997-10-15	07:00-09:00	2,65	0,55	0,41	0,45
1997-10-15	10:00-12:00	1,77	0,78	1,01	0,58
1997-10-15	13:00-15:00	2,06	1,99	1,01	0,56
1997-10-15	16:00-18:00	1,93	5,67	1,03	0,52
1997-10-16	01:00-06:00	0,48	0,53	0,37	0,36
1997-10-16	07:00-09:00	0,87	0,66	0,38	0,83
1997-10-16	10:00-12:00	1,21	1,26	1,09	1,10
1997-10-16	13:00-15:00	1,97	1,61	1,36	0,75
1997-10-16	16:00-18:00	1,67	1,12	1,10	1,05
1997-10-17	01:00-06:00	0,46	0,90	0,41	0,85
1997-10-17	07:00-09:00	4,59	0,94	2,37	1,40
1997-10-17	10:00-12:00	4,64	2,11	2,11	0,68
1997-10-17	13:00-15:00	6,56	1,39	2,40	0,59
1997-10-17	16:00-18:00	6,40	1,63	2,41	0,54
1997-10-18	01:00-06:00	0,25	0,82	0,25	0,51
1997-10-18	07:00-09:00	0,68	5,74	0,68	0,76
1997-10-18	10:00-12:00	5,10	1,14	1,28	0,86
1997-10-18	13:00-15:00	3,89	1,29	2,14	0,91
1997-10-18	16:00-18:00	2,98	2,96	1,77	1,07
1997-10-19	01:00-06:00	0,51	0,77	0,33	0,37
1997-10-19	07:00-09:00	1,11	0,68	0,64	0,57
1997-10-19	10:00-12:00	3,38	1,03	1,03	0,42
1997-10-19	13:00-15:00	3,76	1,15	1,43	0,73
1997-10-19	16:00-18:00	4,06	1,70	1,90	0,70
1997-10-20	01:00-06:00	0,17	0,53	0,09	0,22
1997-10-20	07:00-09:00	4,80	1,04	1,79	0,52

Appendix B

Under två dygn av mätperioden användes även passiva provtagare, sk ”Formaldehyde dosimeter badge 570 series”. Liksom för Silica cartridges är filtret hos de passiva provtagarna impregnerat med DNPH. Varje provtagare har en blank sektion förutom den aktiva provsamlaren. Totalt fyra stycken provtagare, varav två stycken samlade in luftföroreningar i taknivå och två gjorde detsamma i gatunivå, satt uppe i 48 timmar. Proverna analyserades med vätskekromatografi av ALI (Arbetslivsinstitutet) i Umeå.

De passiva provtagarna uppvisade mycket låga halter av formaldehyd. De två proverna i taknivå hade båda halter på $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. I gatunivå var halterna ännu lägre, $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Oftast brukar halterna vara som högst i gatunivå.

Provtagare	Tak ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) medel	Gata ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) medel
Badge 570	2	1
Silica DNPH	1,3	1,9

Ett medelvärde för DNPH- provtagarna under samma period ger en halt på $1,9 \pm 0,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i gatunivå och en halt på $1,3 \pm 0,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i taknivå. För DNPH-provtagarna är således koncentrationen för denna period högre i gatunivå. Trots att de passiva provtagarna inte tillfredsställer förväntningar förmodas att de trots allt visar halter i rätt storleksordning. Eftersom den lägsta detektionsgränsen för den 48 timmar långa mätperioden är $0,001 \text{ mg}/\text{m}^3$ och resultaten från mätningarna i gatunivå uppvisade $0,001 \text{ mg}/\text{m}^3$, är det svårt att säga något om överensstämmelsen i detta fall.

Appendix C

Emissionsfaktorer för vägtrafiken som använts i EDB:n.

Bensindriven bil utan katalysator	Emissionsfaktor	Hastighet/ körcykel	Fordonstyp EDB:n	Referens
<i>formaldehyd</i>	33,45 mg/km	FTP	PbA	SOU (1983)
<i>acetaldehyd</i>	52 mg/km	FTP	PbA	Johansson, C m fl (1997)
Bensindriven bil med katalysator				
<i>formaldehyd</i>	0,6 mg/km	FTP-75	PbB	Westerholm, R och Christensen, A m fl (1996)
<i>acetaldehyd</i>	0,24 mg/km	FTP-75	PbB	Westerholm, R och Christensen, A m fl (1996)
Dieseldriven lastbil				
<i>formaldehyd</i>	0,12 mg/km 0,12 mg/km 0,12 mg/km	bus cycle	LbA LbB LbC	Westerholm, R och Egebäck, K (1994)
<i>acetaldehyd</i>	0,10 mg/km 0,10 mg/km 0,10 mg/km	bus cycle	LbA LbB LbC	Westerholm, R och Egebäck, K (1994)
Dieseldriven lastbil m släp				
<i>formaldehyd</i>	0,17 mg/km 0,26 mg/km 0,16 mg/km	bus cycle	LbsA LbsB LbsC	Westerholm, R och Egebäck, K (1994)
<i>acetaldehyd</i>	0,14 mg/km 0,22 mg/km 0,14 mg/km	bus cycle	LbsA LbsB LbsC	Westerholm, R och Egebäck, K (1994)

Referenser

Anderson, Larry G., Lanning, John A., Barrel, Regina, m fl (1996). Sources and sinks of formaldehyde and acetaldehyde: an analysis of Denvers ambient concentration data. Atmospheric Environment Vol. 30, No. 12, pp. 2113-2123

Björklund, S (1996). Emissioner av partiklar från dieselmotorer och vedförbränning. Skandias Miljökommission, rapport nr 5

Boström, Carl-Elis, Camner, Per, Egebäck, Karl Erik m fl (1996). Health risk assessment of ethanol as a bus fuel. KFB-rapport 1996:19

Ekström, A, Hadenius, A och Jonson, T (1995). Emissionsdatabas 93- en dokumentation. Stockholms läns luftvårdsförbund 2:95

Gaffney, J, Marley, N m fl (1997). Potential air quality effects of using ethanol-gasoline fuel blends: a field study in Albuquerque, New Mexico. Environmental Science and Technology, vol.31, no 11 pp. 3053-3061

Gillner, M. (1987). Formaldehyd- en faroanalys. KEMI rapport 2/1987

Gilpin, Apel, Fried m fl (1997). Intercomparison of six ambient [CH₂O] measurement techniques. Journal of Geophysical Research, vol. 102, no D17 pp.21,161-21,188

Hammarström, Ulf och Karlsson, Bo (1994). Fordonskostnader och avgasemissioner för vägplanering (EVA). Väg- och transportforskningsinstitutet VTI Nr T 150

Indic. Airviro User Documentation. Indic AB, 601 86 Norrköping

Johansson, Christer, Romero, Rodrigo och Vesely, Vaclav (1997). Emissioner av kolväten från vägtrafik. ITM-rapport 61

Luftfartsverket (1994). LFV Teknik, 601 79 Norrköping

Miljö 2000 (1996). Utsläpp av koldioxid i Stockholms stad 1990 och 1995, Miljöprogram för Stockholm 1996 t.o.m. 2000. Stockholms Miljöförvaltning, Box 38 024, 100 64 Stockholm

Möller, Lennart (1990). Stadsluften - En bok om luften i våra tätorter. Naturvårdsverket

Möller, Lennart och Jonsson, Anders (1985). Oxygenater i tätortsmiljö- Förekomst och effekter. Statens naturvårdsverk Rapport 3005

Naturvårdsverket (1990). Kvalitetskrav på motorbränslen. Rapport 3751

Naturvårdsverket (1993), (a). Regional oxidantbildning- Till följd av utsläpp från vedeldning. Rapport 4231

Naturvårdsverket (1993), (b). Småskalig vedeldning och cancerrisker- Kunskaps-sammanställning. Rapport 4224

Rodhe, H., Crutzen, P. och Vanderpol, A. (1981). Formation of sulfuric and nitric acid in the atmosphere during long-range transport. *Tellus*, 33, 132-141

Slb-analys, 1995. Luften i Stockholm. Stockholms luft- och bulleranalys, Stockholms Miljöförvaltning, Box 38 024, 100 64 Stockholm

SOU (1983). Bilar och renare luft (bilaga). Statens offentliga utredningar, ISBN 91-38-07590-3

SOU (1996). Miljörelaterade hälsorisker, bilaga 1 till miljöhälsoutredningen. Statens offentliga utredningar, ISBN 91-38-20360-X

Stoseb (1992). Energiframtider för Stockholms län del 3. Storstockholms energi AB, Box 3056, 103 61 Stockholm

Westerholm, Roger, Christensen, Anders och Rosen, Åke (1996). Regulated and unregulated exhaust emissions from two three-way catalyst equipped gasoline fuelled vehicles. *Atmospheric Environment* Vol. 30, No. 20, pp. 3529-33536

Westerholm, Roger och Egebäck, Karl-Erik (1994). Exhaust emissions from light- and heavy-duty vehicles: chemical composition, impact of exhaust after treatment, and fuel parameters. *Environ health perspect* 102(Suppl4)13-23

Warneck, Peter (1988). Chemistry of the natural atmosphere. *International geophysics series* Vol. 41