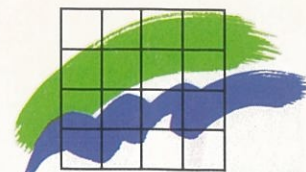


Miljøministeriet



Danmarks  
Miljøundersøgelser

# Kemiske reaktioner i atmosfærens grænselag

Modeller for afsætningen af kvælstofforbindelser ved jordoverfladen

Faglig rapport fra DMU, nr. 34  
1991





# **Kemiske reaktioner i atmosfærens grænselag**

**Modeller for afsætningen af kvælstofforbindelser ved jordoverfladen**

Faglig rapport fra DMU, nr. 34  
Ole Hertel  
*Afd. for Forureningskilder  
og Luftforurening*

Miljøministeriet  
Danmarks Miljøundersøgelser  
Oktober 1991

## Datablad

Titel: Rapporten for studieophold ved Universitetet i Bergen, Geofysisk Institut, Afd. for Meteorologi

Undertitel: Perioden 1. november 1990 - 1. juli 1991

Forfatter(e): Ole Hertel

Afdelingsnavn(e): Afd. for Forureningskilder og Luftforurening

Serietitel og nummer: Faglig rapport fra DMU nr. 34

Udgiver: Miljøministeriet  
Danmarks Miljøundersøgelser

Udgivelsesår: 1991

ETB: Ole Hertel og Lene Thorsted  
Korrektur: Øystien Hov, Willem Asman og Christian Lohse

Bedes citeret: Hertel, O. Rapport for studieophold ved Universitetet i Bergen, Geofysisk Institut, afd. for Meteorologi. Danmarks Miljøundersøgelser, 1991. 27 s. Faglig rapport fra DMU nr. 34.

Gengivelse tilladt  
med tydelig kildeangivelse.

Redaktionen afsluttet: 25. september 1991.

ISBN: 0905-815X  
ISSN: 87-772-039-3  
Tryk: Miljøpapir  
Oplag: 50  
Sideantal: 27  
Pris (incl. 22% moms,  
excl. forsendelse): 45 kr.

Købes hos: Danmarks Miljøundersøgelser  
Afdeling for Forureningskilder og Luftforurening  
Frederiksborgvej 399  
4000 Roskilde  
Tlf. 46 30 12 00

# Indhold

## Forord 5

## 1. Indledning 6

### 1.1 PBL-modellen 6

### 1.2 1-dimensional vertikal model for gasser i atmosfærens grænselag 7

### 1.3 EMEP-modellen 11

## 2. Perspektiv 16

### 2.1 Den 1-dimensionale model 16

### 2.2 EMEP-modellen 15

## Litteraturliste 18

## Bilag I 20

## Bilag II 22

## Forord

Denne rapport er en redegørelse for mit projektarbejde under et studieophold ved Universitetet i Bergen, Geofysisk Institut afd. for Meteorologi i perioden 1. november 1990 til 1. juli 1991. Opholdet blev finansieret af Nordisk Ministerråd og Danmarks Miljøundersøgelser. Jeg blev lønnet af Forskerakademiet og Danmarks Miljøundersøgelser. Endvidere stillede Universitetet i Bergen vejledning, EDB og kontorfaciliteter til min rådighed under opholdet.

Jeg vil gerne takke Nordisk Ministerråd for den økonomiske støtte til opholdet. Desuden vil jeg takke professor Øystein Hov for hans hjælp med mange praktiske ting og for hans gode vejledning.

Endelig vil jeg takke både studerende og vejledere for det gode sociale miljø ved Geofysisk Institut.

# 1. Indledning

I dette afsnit vil jeg give en gennemgang af mit arbejde med Dr. scient. projektet under opholdet i Bergen. Gennemgangen vil blive fulgt op af et perspektiv afsnit, hvori der vil indgå en tidsplan for det fremtidige arbejde i Dr. scient. projektet. I bilag 1 er min projektbeskrivelse for projektet vedlagt. Som det fremgår heraf drejer projektet sig om en række forskellige modelværktøjer. I de kommende afsnit vil der blive givet en beskrivelse af modellerne. I beskrivelsen vil der blive lagt særlig vægt på de ændringer modellerne har undergået i Dr. scient. projektet.

Det drejer sig om følgende modeller;

- PBL (Planetary Boundary Layer), en grænselagsmodel til beregning af meteorologiske parametre, som bl.a kan bruges som input til den 1-dimensionale vertikale model.
- 1-dim, en 1 dimensionale vertikale model for gasser i atmosfærens grænselag.
- EMEP-modellen (European Monitoring and Evaluation Programme). Der findes 2 forskellige versioner af EMEP-modellen:  $\text{NO}_x$  versionen og oxidant versionen. I projektet er der lavet en ny version, som er en kombination af de 2 model versioner.

## 1.1 PBL-modellen

### *Vertikal udveksling*

Modellen bygger på et arbejde udført af *Busch et al. (1976)*. Grænselaget antages at være termisk opblandet i dagtimerne. I nattetimerne vil overfladens afkøling medføre en stabilisering af hovedparten af den del af grænselaget, som i dagtimerne er opblandet af konvektive bevægelser. Der dannes et tyndt grænselag som følge af mekanisk stress. Et dagligt max på 293 K i overfladetemperatur er specificeret som nedre grænsebetingelse for den termodynamiske energiligning. Et natligt min på 285 K umiddelbart inden solopgang er specificeret sammen med en glat variation mellem de to ekstremværdier.

De meteorologiske parametre beregnes i et log-lineært grid med finest opløsning i bunden og grovere opløsning op mod toppen af grænselaget. Modellen giver som output densitetsprofil, temperaturprofil, eddy diffusionskoefficienter samt grænselagshøjden for hver 15. min.

## 1.2 1-dimensional vertikal model for gasser i atmosfærens grænselag

### Udgangspunkt

Modellen er en 1-dimensional vertikal model for kemisk omdannelse i grænselaget. I den oprindelige version indeholder modellen omkring 40 stoffer og ca 90 kemiske reaktioner (Hov, 1982).

I modellen er der lagt vægt på beskrivelsen af fjernelsesprocesserne ved jordoverfladen, døgnvariationen i den termiske opblanding samt en detaljeret beskrivelse af uorganisk og organisk gasfase kemi. Modellen indeholder 20 vertikale boxe i et log-lineært grid med den fineste opløsning ved jordoverfladen og stigende gridafstand op til toppen af grænselaget.

### Model beskrivelse

Hvert af de kemiske stoffer i modellen opfylder massebevarelsesligningen, som kan skrives ved,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} MK_z \frac{\partial c}{\partial z} + P - Lc = \left( \frac{\partial c}{\partial t} \right)_d + \left( \frac{\partial c}{\partial t} \right)_{ch} \quad (1)$$

### Kontinuitetsligning

hvor  $c$  er koncentrationen,  $K_z$  er den vertikale diffusionskoefficient for masse transport,  $P$  og  $Lc$  er kemisk produktion og tab (både homogent og heterogent), emission og deposition af gasser som fx ozon og PAN ved jordoverfladen.  $M$  er luftens massefylde. Index  $d$  og  $ch$  står for henholdsvis diffusions delen og den kemiske del af kontinuitetsligningen.

$$P = k_{r=1, \dots, nr} \cdot c_{j=1, \dots, n} + E_i \quad (2)$$

$$L \cdot c_i = (k_{i=1, \dots, nr} + d_{dry} + d_{wet}) \cdot c_i \quad (3)$$



hvor  $E_i$  er emissionen  
 $k_r \cdot c_r$  er reaktioner, som fører til dannelse af  $c_i$   
 $k_i$  er reaktioner, hvor  $c_i$  forbruges  
 $d_{dry}$  er en koefficient for tørdeposition  
 $d_{wet}$  er en koefficient for våddeposition

#### QSSA

Kemien i modellen er løst ved en såkaldt quassi steady state approximation (QSSA), *Hesstvedt et al (1978)* og *Hov (1983)*. I den første referrence er metoden testet mod en Gear metode med automatisk fejlkontrol.

#### Crank-Nicholsen

Transporten er løst ved et Crank-Nicholson skema. Dette skema er semi-implicit og giver altid stabile løsninger.

#### Kemisk skema

Som tidligere nævnt er et nyt kemisk skema udviklet til modellen. Dette skema er udarbejdet på baggrund af *Atkinson et al. (1989)*, *Yin et al. (1990a,b)*, og *Simpson et al. (1990)*. Det kemiske skema er vedlagt i bilag 2.

#### Reaktions koefficient

I de tilfælde, hvor der indgår en 3. komponent i reaktionerne, er disse indregnet i reaktionskoefficienten. Der er her antaget en kvælstof og oxygenkoncentration på henholdsvis  $2.0 \cdot 10^{19}$  mol/m<sup>3</sup> og  $5.0 \cdot 10^{18}$  mol/m<sup>3</sup>. For flere af disse reaktioner er der opgivet værdier for lav- og højtryks grænsen, henholdsvis  $k_0$  og  $k_\infty$ , hvor

$$k_0 = \lim_{M \rightarrow 0} k([M])_{M \rightarrow 0}, \text{ og}$$

$$k_\infty = \lim_{M \rightarrow \infty} k([M])_{M \rightarrow \infty}$$

I disse tilfælde er reaktionskoefficienten beregnet efter følgende formel,

$$F = \exp\left(\frac{\ln(F_c)}{1 + \left(\frac{k_0}{K_\infty}\right)^2}\right) \quad (4)$$

$$K = K_o * \left(\frac{1}{1 + \frac{k_0}{K_\infty}}\right) * F \quad (5)$$

*Atkinson et al. (1989)*

hvor  $F$  og  $F_c$  er en udglatningsfunktioner.

### Kunstgreb til stabilisering

Den store flux af masse mellem NO, NO<sub>2</sub> og O<sub>3</sub> gør det nødvendigt at indføre en række hjælpeparametre for at stabilisere skemaet. Uden disse hjælpeparametre er skemaet kun stabilt ved meget små tidskridt, hvilket stiller alt for store krav til regnekraft. Metoden er detaljeret beskrevet i *Hesstvedt et al (1978)*. Der indføres en sumvariabel for alle NO<sub>y</sub> komponenter og en anden, NO<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ofte kaldet oxidant koncentrationen), for summen af NO<sub>2</sub> og O<sub>3</sub>. Ved at benytte sumvariablen undgås de store produktions- og tabsled fra,



Store numeriske fejl opstår ved at beregne en lille størrelse ud fra differencen mellem to store tal. NO<sub>2</sub> beregnes derfor i modellen på følgende måde:

hvis NO<sub>2</sub> > O<sub>3</sub> :

$$\begin{aligned} \text{NO}_2 &= \text{NO}_2\text{O}_3 - \text{O}_3, \text{ og} \\ \text{NO} &= \text{NO}_y - \text{NO}_2 - \text{NO}_3 - \text{PAN} - \\ &\quad 2\text{N}_2\text{O}_5 - \text{HNO}_3 - \text{HONO} - \text{HO}_2\text{NO}_2 \end{aligned} \quad (8)$$

hvis O<sub>3</sub> > NO<sub>2</sub> :

$$\begin{aligned} \text{NO}_2 &= \text{NO}_y - \text{NO} - \text{NO}_3 - \text{PAN} - \\ &\quad 2\text{N}_2\text{O}_5 - \text{HNO}_3 - \text{HONO} - \text{HO}_2\text{NO}_2, \text{ og} \\ \text{O}_3 &= \text{NO}_2\text{O}_3 - \text{NO}_2 \end{aligned} \quad (9)$$

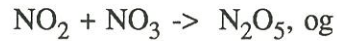
NO<sub>2</sub>

Der er ligeledes indført en hjælpestørrelse, NO<sub>z</sub>, for summen af NO<sub>3</sub> og N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Fluxen mellem disse to stoffer er meget stor, og det er derfor nødvendigt at stabilisere skemaet. Ud fra reaktionerne 12, 17 samt den fotokemiske reaktion J<sub>6</sub> (se Tab. 10 i bilag 2) kan NO<sub>3</sub> og N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> beregnes som,

$$\text{NO}_3 = \text{NO}_z * \frac{K_{17} + J_6}{K_{12} * \text{NO}_2 + K_{17} + J_6} \quad (10)$$

$$\text{N}_2\text{O}_5 = \text{NO}_z * \frac{K_{12} * \text{NO}_2}{K_{12} * \text{NO}_2 + K_{17} + J_6} \quad (11)$$

Ved hjælp af sumvariablen undgås store produktions- og tabsled fra reaktionerne,



*Tidsskridt*

De indførte hjælpestørrelser medfører, at skemaet er stabilt selv ved store tidsskridt. I den 1-dimensionale model anvendes normalt et tidsskridt på 90 sekunder. I EMEP-modellen, hvor kemien beregnes efter en lignende fremgangsmåde, anvendes et tidsskridt på 900 sekunder. Dette kræver imidlertid en korrektion af koncentrationerne af radikaler, hvilket er beskrevet i afsnittet om EMEP-modellen.

*Svovlkemi*

Ligeledes for svovlkemien har det været nødvendigt at indføre en række hjælpeparametre. Det gælder bl.a. stofferne  $\text{CH}_3\text{SO}$ ,  $\text{CH}_3\text{SOO}_2$  og  $\text{CH}_3\text{SOO}_2\text{NO}_2$ , for hvilke der er indført en sumvariabel,  $\text{MSO}_x$ . De enkelte komponenter er beregnet ved,

$$\alpha = \frac{K_{69}}{K_{70}}, \beta = \frac{K_{93} * \text{NO}_2}{K_{94}} \quad (12)$$

$$\text{CH}_3\text{SO} = \frac{\text{MSO}_x}{1 + \alpha + \alpha * \beta} \quad (13)$$

$$\text{CH}_3\text{SOO}_2 = \text{CH}_3\text{SO} * \alpha \quad (14)$$

$$\text{CH}_3\text{SOO}_2\text{NO}_2 = \text{CH}_3\text{SO} * \alpha * \beta \quad (15)$$

$k_{xx}$  henviser til reaktionskonstanterne i bilag 2.

En tilsvarende beregning er foretaget for stofferne  $\text{CH}_3\text{SO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OO}$  og  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OONO}_2$  (reaktionerne 55, 56, 77 og 78 i bilag 2). En anden gruppe er stofferne  $\text{CH}_3\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}$  og  $\text{CH}_3\text{SNO}$ . I dette tilfælde er der indført en sumvariabel  $\text{MSX}$ ,

$$\alpha = \frac{K_{51}}{K_{52}}, \beta = \frac{K_{62} * \text{NO}}{0.5E-3 * J_3} \quad (16)$$

$$CH_3S = \frac{MSX}{1 + \alpha + \beta} \quad (17)$$

$$CH_3SOO = CH_3S * \alpha \quad (18)$$

$$CH_3SNO = CH_3S * \beta \quad (19)$$

#### MSA

Et lidt overraskende resultat af de første beregninger med svovlskemaet er, at dannelsen af MSA synes ganske ubetydelig i gasfasen. I litteraturen er der rapporteret målinger af høje koncentrationer af MSA i regnvand (*Watts et al., 1990*). Dette kunne tyde på, at MSA i atmosfæren primært dannes i vådfasen.

#### Emissioner

Emissionerne af naturlige hydrocarboner er beregnet efter et empirisk udtryk rapporteret af *Lübker og Schöpp (1989)*. For NO<sub>x</sub> og NH<sub>x</sub> emissioner vil de i Havmiljø 90 projektet estimerede emissioner blive benyttet (*Asman, 1990; Runge et al., 1991*).

### 1.3 EMEP-modellen

I EMEP-projektet er der udviklet en 2 dimensional Lagransk langtransportmodel for Europa. Denne model findes i 2 versioner, oxidant versionen (*Simpson og Hov, 1990*) og NO<sub>x</sub> versionen (*Iversen et al, 1990*).

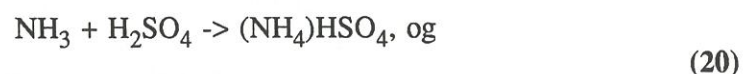
#### Deposition

Målet med denne version af EMEP-modellen er at kortlægge de enkelte landes bidrag til depositionen af bl.a kvælstofforbindelser over Europa. Til dette formål har det været nødvendigt med en række forenklinger af kemien i modellen.

Der foretages ikke beregninger af koncentrationerne af OH, CH<sub>3</sub>COO<sub>2</sub> og O<sub>3</sub> i modellen. Disse stoffer er specificeret som funktioner af breddegrad og årstid, samt for OH ligeledes en funktion af tid på døgnnet. Funktionerne er udledt på baggrund af resultater fra en 2-dimensionel model beskrevet i *Isaksen og Hov (1987)*.

#### Dannelse af Ammoniumsulfat

Dannelsen af ammoniumsulfat antages at finde sted instantant og irreversibelt efter hvert tidsstep på 15 min. Der tages udgangspunkt i de beregnede koncentrationer af NH<sub>3</sub> og SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Ammoniumsulfat dannes ved reaktionerne,





Det antages i EMEP-modellen, at ammoniumsulfat er ligelig fordelt mellem de to stoffer. De to reaktioner fortsætter til enten  $\text{NH}_3$  eller  $\text{SO}_4^{2-}$  er opbrugt.

*Dannelse af Ammoniumnitrat* Er der ammoniak tilbage efter dannelsen af ammoniumsulfat, antages denne at gå i ligevægt med koncentrationen af  $\text{HNO}_3$ , med dannelse af ammoniumnitrat til følge. Ligevægtkonstanten er en funktion af temperatur og relativ luftfugtighed.

*Oxidant versionen af EMEP-modellen*

Oxidant versionen af EMEP-modellen er primært udviklet med det formål at analysere fotokemiske episoder i Europa. Det kemiske skema indeholder 40 stoffer og ca. 150 reaktioner.

*Iteration*

Da modellen arbejder med et tidsskridt på 15 min, har det været nødvendigt med en iteration over en gruppe af stofferne for at sikre stabilitet i skemaet. Det gælder  $\text{OH}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_x$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{O}_2$ ,  $\text{HO}_2$  og en del af kulbrinterne, som alle gennemløber 5 iterationer i hvert tidsskridt.

*Våd- og tørafsætning i EMEP-modellen*

I EMEP-modellen er våd- og tørafsætning beskrevet ved henholdsvis udvasknings- og tørdeponeringsrater. Et problem er imidlertid, at EMEP-modellen arbejder med et relativt stort grid på  $150 \times 150 \text{ km}^2$ . Det betyder, at der ikke mindst i denne model sjældent vil være tale om nedbør over hele griddet. Regnes der med udvaskning for hele griddet, vil våddepositionen således overestimeres betydelig. Problemet vil være altid være aktuelt i en grid model med den følge, at man vil have en tendens til at overestimere hyppigheden og underestimere intensiteten af regneepisoder. I den anvendte version af EMEP-modellen er der således implementeret en subgrid parametrisering beskrevet i *Iversen et al. (1990)*. Princippet er, at dele griddet op i en våd- og en tørfase. Størrelsen af vådfasen estimeres på baggrund af regnintensiteten. Koncentrationen i et grid beregnes således som summen af koncentrationer i henholdsvis våd- og tørfase.

*Koefficientbestigningsfæses*

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -k_d \cdot C + A \quad (22)$$

$$\text{hvor } k_d = V_d/h_{\text{mix}} + k_i \text{ og } A = Q/h_{\text{mix}} + k_j p_j \quad j = 1, \dots, N$$

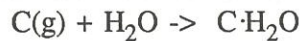
$V_d$  er tørdepositions hastigheden,  $h_{\text{mix}}$  er blandingshøjden,  $Q$  er emissionen,  $k_j$  kemisk reaktionskonstant og  $p_j$  kemisk komponent forskellig fra det aktuelle stof,  $C$ .  $k_i$  er reaktionskonstanten for

reaktioner hvor det aktuelle stof indgår. Vælges tidsskridtet  $\Delta t$  så kort, at  $k_d$  og  $A$  kan antages konstante over tidssteppet,

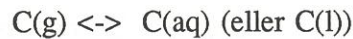
$$C(t+\Delta t) = A/k_d + [C(t)-A/k_d] \cdot \exp(-k_d \cdot \Delta t) \quad (23)$$

*Kontinuitetsligningen for stoffer som fjernes ved nedbør*

Absorption af et stof  $C$  i vand,



eller



hvor  $C \cdot H_2O$ ,  $C(aq)$  eller  $C(l)$  angiver  $C$  i dissocieret tilstand. Hvis vi angiver en dimensionsløs udvaskningskoefficient,  $\lambda$ ,

$$\lambda \cdot C(g) = C(aq) \quad (24)$$

Våddepositionen kan udtrykkes ved,

$$W_{dep} = C(aq) \cdot I \cdot A$$

hvor  $I$  er regnintensiteten og  $A$  er det betragtede areal. Hermed bliver ændringen pr tidsskridt,

$$\begin{aligned} \frac{D}{dt} [C(g) \cdot A \cdot h] &= -W_{dep} = -C(aq) \cdot I \cdot A = -\lambda \cdot C(g) \cdot I \cdot A \\ &= A \cdot h \cdot DC(g)/dt + C(g) \cdot D(A \cdot h)/dt \end{aligned} \quad (25)$$

da  $D(A \cdot h)/dt = 0$  får vi

$$\frac{DC(g)}{dt} = -\lambda \cdot C(g) \cdot I/h \quad (26)$$

Vi betragter en regnmængde,  $p$ , for hele det midlede grid areal.  $h$  er højden af gridboxen, som i dette tilfælde er grænselagshøjden,  $h_{mix}$ . Andelen af grid arealet, som rammes af nedbør,  $\phi$ , antager vi er en funktion af  $p$ . En del af griddet,  $(1-\phi)$ , bliver ikke ramt af nedbør, hvilket øger transportlængden af luftforureninger.

$$\phi = \phi(p, \theta, \lambda, t) \quad (27)$$

hvor  $p$  er nedbørsmængden,  $\theta$  er breddegraden,  $\lambda$  er længdegraden og  $t$  er tidspunktet på året.

Antager vi, som en første approximation, at  $\phi = \phi(p)$  og  $p$  er jævnt fordelt over den våde areal, da er regnintensiteten i den våde del af griddet,

$$p_w = p/\phi \quad (28)$$

Koncentrationen af et givet stof er,

$$C = \phi \cdot C_w + (1-\phi) \cdot C_d \quad (29)$$

Idet vi antager, at våd- og tørseparation kun varer et tidsstep  $\Delta t = 15$  min.

$$\frac{DC_d}{dt} = -k_d \cdot C_d + A \quad (30)$$

$$\frac{DC_w}{dt} = -k_w \cdot C_w + A; \quad k_w = k_d + \lambda \cdot p_6 / (h \cdot \phi) \quad (31)$$

Løser vi dette ligningssystem mht. til  $C$ , under den forudsætning at  $C_g(t) = C_w(t)$ . Dvs fuld opblanding efter hvert tidsskridt,

$$\begin{aligned} C(t+\Delta t) &= \phi [A/k_w + (C(t)-A/k_w) \cdot \exp(-k_w \cdot \Delta t)] + \\ &\quad (1-\phi) [A/k_d + (C(t)-A/k_d) \cdot \exp(-k_d \cdot \Delta t)] \end{aligned} \quad (32)$$

Tabel 11.  $\phi$  som funktion af grid midlet regnmængde  $p$  (Iversen et al., 1990).

$p$ (mm/6h)	0	3	6	9	12	20	50	90	100
$\phi$ (%)	0	31	48	60	66	72	80	85	91

I tabel 11 er  $\phi$  tabelleret som funktion af nedbørsmængden  $p$ . Tabellen er konstrueret på baggrund af Det Norske Meteorologiske Instituts pluviographdata.

### Splitning

Da kemien i EMEP-modellen løses ved QSSA (tilsvarende den 1-dimensionale model), er det ikke muligt at benytte det udviklede udtryk for deposition og kemiske reaktioner under et. I modellen er

der derfor anvendt en splitning. Udtrykket for deposition er reduceret til,

$$C(t+\Delta t) = \phi \cdot C(t) \cdot \exp(-k_w \cdot \Delta t) + (1-\phi) \cdot C(t) \cdot \exp(-k_d \cdot \Delta t) \quad (33)$$

Depositionen regnes i hvert tidsskridt separat inden kemien. Dette giver naturligvis anledning til en fejl i beregningen, men denne antages pga det lille tidsskridt for at være uden betydning.

### *Fejlkilder*

Et problem ved den valgte parametrisering er, at man forudsætter at luftmasserne i skyerne følger samme bevægelse som luftmasserne ved jordoverfladen. En regnepisode fører ikke nødvendigvis til udvaskning i samme luftpakke under hele regnepisoden, som det forudsættes ved den valgte parametrisering. Dette kan således føre til underestimering af udvaskningen under større regnepisoder, hvor alle opløselige gasser hurtigt udvaskes.



## 2. PERSPEKTIV

I dette afsnit vil jeg give en kort gennemgang af det planlagte arbejde fremover i projektet.

### 2.1 Den 1-dimensionale model

#### *Deponering*

Til denne model forestår der at udvikle en ny parametrisering af aerosol- og partikeldannelse samt udvaskning af gas og partikler.

Det er tanken at foretage beregninger for et snit igennem Danmark, hvor den 1-dimensionelle søjle advekteres via snittet. Disse beregninger skal sammenlignes med resultaterne fra tilsvarende beregninger med TREND-modellen for  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  (Asman, 1990).

#### *Ekstremssituationer*

På baggrund af beregningerne med EMEP-modellen udvælges en række situationer, hvor store depositioner af kvælstofforbindelser finder sted. Disse situationer undersøges nærmere med den 1-dimensionelle model. En af de ting, som vil blive undersøgt, er betydningen af højden, hvori emissionen af de forskellige stoffer frigives. DMS, VOC og  $\text{NH}_3$  udsendes ved hav/jordoverfladen, dvs fra lave kilder.  $\text{SO}_2$  udsendes derimod primært fra høje kilder (industri og kraftværksskorstene).  $\text{NO}_x$  udsendes både fra høje kilder lige som  $\text{SO}_2$ , men også fra trafikken. I EMEP-modellen regnes grænselaget fuldt opblandet, hvilket kan give anledning til fejl ikke mindst for kemien i modellen. Der er dog til en hvis grad taget hensyn til disse ting via en vægtning af emissioner alt efter højden hvori de frigives.

En sammenligning med resultaterne fra EMEP-modellen vil ligeledes blive foretaget ved at flytte den 1-dimensionelle model langs samme trajektorie som EMEP-modellen, og sammenligne de beregnede afsætninger fra de to modeller.

### 2.2 EMEP-modellen.

#### *Deponering*

Der foretages beregninger med den udvidede oxidant version af EMEP-modellen, hvor  $\text{NO}_x$  kemien fra  $\text{NO}_x$  versionen af modellen er implementeret sammen med subgrid parametriseringen af nedbør. Beregningerne foretages for hele 1990 i en række receptorpunkter, som dækker hele Danmark og et lille areal der omkring (ca. 25 gridpunkter). Der beregnes våd- og tørdepositioner af  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HNO}_3$ , PAN,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  og  $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$ .

### *Fordeling*

Beregningerne skal føre frem til en vurdering af fordelingen mellem våd- og tørdeposition samt hvilke former, der dominerer depositionen af kvælstofforbindelser. Endvidere skal det vurderes på hvilke årstider og under hvilke meteorologiske situationer, depositionen af kvælstofforbindelser er størst.

### *Import/eksport*

Foruden beregningerne med den udvidede oxidant version, foretages der beregninger med NO<sub>x</sub> versionen af EMEP-modellen. Disse beregninger skal bruges til at vurdere den kvantitative fordeling mellem danske og udenlandske bidrag til depositionen.

## LITTERATURLISTE

*Asman, W. A. H., 1990.* A detailed ammonia emission inventory for Denmark. DMU Luft A-133.

*Asman, W. A. H., 1990.* Atmosfærisk ammoniak og ammonium i Danmark. NPo-forskning fra Miljøstyrelsen. Rapport Nr.A18.

*Atkinson, B., Baulch, D.L., Cox, R.A., Hamson, R.F., Kerr, J.A., and Troe, J., 1989.* Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: supplement III. IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry. **C. J. Phys. Chem. Ref. Data**, **18**, **2**, 1989.

*Busch, N.E., Chang, S.W., and Anthes, R.A., 1976.* A multilevel model for the planetary boundary layer suitable for use with mesoscale dynamic models. **J. Appl. Met.**, **15**, 909-919.

*Hesstvedt, E., Hov, Ø. and Eliassen, I.S.A., 1978.* Quasi-steady state approximation in air pollution modelling: Comparison of two numerical schemes for oxidant prediction. **Int. J. Chem. Kinet.**, **10**, 971-994.

*Hov, Ø., 1982.* One-dimensional vertical model for ozone and other gases in the atmospheric boundary layer. **Atm. Env.**, **17**, **3**, 535-549.

*Hov, Ø., 1983.* Numerical solution of a simplified form of the diffusion equation for chemical reactive atmospheric species. **Atm. Env.**, **17**, 551-662.

*Isaksen, I.S.A., and Hov, Ø., 1987.* Calculation of trends in the tropospheric concentration of O<sub>3</sub>, OH, CO, CH<sub>4</sub> and NO<sub>x</sub>. **Tellus**, **39b**, 271-285.

*Iversen, T., Halvorson, N.E., Saltbones, J., and Sandnes, H., 1990.* Calculated budgets for airborne sulphur and nitrogen in Europe. EMEP MSC-W Report 2/90.

*Lübkert, B. and Schöpp, W., 1989.* A model for calculate natural VOC emissions from forrests in Europe. Report working paper IIASA WP-89-082.

*Runge, E., Asman, W. A. H., and Kilde, N. A., 1991.* A detailed emission inventory of nitrogen oxides in Denmark. In press.

*Simpson, D., and Hov, Ø., 1990.* Long period modelling of photochemical oxidants in Europe. Calculations for Juli 1985. EMEP MSC-W Report 2/90.

*Watts, S. F., Brimblecombe, P., and Wattson, A. J., 1990.* Methanesulfonic acid, Dimethyl sulfoxide and Dimethyl sulfone in aerosols. *Atm. Env.*, **24a**, **2**, 353-359.

*Yin, F., Grosjean, D., and Seinfeld, J.H., 1990a.* Photooxidation of dimethyl sulfide. I: Mechanism development. *J. Atm. Chem.*, **11**, 309-364.

*Yin, F., Grosjean, D., and Seinfeld, J.H., 1990b.* Photooxidation of dimethyl sulfide. II: Mechanism Evaluation. *J. Atm. Chem.*, **11**, 365-399.

# **BILAG 1. Projektbeskrivelse af dr. scient.-studium indskrevet ved geofysisi institut, afdelingen for meteorologi på Bergens universitet**

## **Modeller for atmosfærens kvælstofkemi med speciel vægt på deposition af kvælstofforbindelser på havet.**

De udbredte problemer med iltsvind i de indre danske farvande danner baggrund for projektet. Atmosfærens bidrag til nærings-saltkoncentrationen i havet ønskes studeret via modelstudier.

To grupper af kvælstofforbindelser spiller en rolle i atmosfæren:  $\text{NO}_y$  ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  og reaktionsprodukter) og  $\text{NH}_x$  ( $\text{NH}_3$  og reaktionsprodukter). De vigtigste kilder til  $\text{NO}_x$  (summen af  $\text{NO}$  og  $\text{NO}_2$ ) er trafik, boligopvarmning og kraftværker/industri.  $\text{NO}$  og  $\text{NO}_2$  er svært opløselige i vand, og bidrager derfor næppe til depositionen på havet.  $\text{NO}_2$  omdannes til  $\text{HNO}_3$  via en række fotokemiske reaktioner, hvor kulbrinte spiller en væsentlig rolle.  $\text{HNO}_3$  er stærkt opløselig i vand, og bidrager derfor til depositionen på havet.  $\text{HNO}_3$  kan reagere med  $\text{NH}_3$  i luften, hvorved partikler som indeholder  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  dannes. Den vigtigste kilde for  $\text{NH}_x$  er husdyrgødning.  $\text{NH}_3$  reagerer med syre i atmosfæren ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) og danner partikler.  $\text{NH}_3$  er stærkt opløselig i vand og kan tænkes at bidrage væsentligt til depositionen på havet.

I atmosfærekemiske modeller antages det, at udslippet med det samme fordeles over hele gitteret, som i langtransportmodeller ofte i vertikalen omfatter hele blandingshøjden. Dette er naturligvis en tilnærmelse, da der ofte vil være tale om udslip i form af røgfaner, som først efter en tid opblandes med omgivende luft. Koncentrationerne i røgfanen er forskellige fra den omgivende luft, og dette har indflydelse på omdannelseshastigheden af de kemiske komponenter. Omdannelseshastighederne kan derfor i praksis være væsentligt forskellig fra en situation, hvor stofferne er fuldt opblandet over et grid.

I projektet studeres vekselvirkninger mellem røgfaner og baggrundsluft. Der arbejdes med to typer af røgfanemodeller for henholdsvis trafik i stærkt trafikerede gader og fra høje kilder som kraftværker og industri. I modellerne beskrives dels atmosfærens (foto)kemiske reaktioner, dels spredning som følge af turbulens. I røgfaner fra høje kilder dannes der en særlig reaktiv zone i overgangen mellem røgfanen og baggrundsluft. Dette fænomen medtages i modelformuleringerne.

I større afstand fra kilden spiller hovedsagelig fotokemiske processer samt reaktioner mellem  $\text{NH}_3$  og  $\text{HNO}_3$  ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) en rolle. De herved dannede partikler har lille depositions hastighed sammenlignet med  $\text{NH}_3$  og  $\text{HNO}_3$ , hvilket betyder, at de transporteres betydeligt længere.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  kan dissociere, da der hersker ligevægt med  $\text{NH}_3$  og  $\text{HNO}_3$ . Denne ligevægt afhænger af temperatur og fugtighed.

Betydningen af de forskellige kemiske reaktioner i atmosfæren søges undersøgt med en 1-dimensionel model med en detaljeret kemi. I denne model lægges der endvidere vægt på beskrivelsen af våd- og tørdepositionsprocesserne i atmosfæren. Modellens resultater skal føre frem til en vurdering af de vigtigste komponenter og reaktioner for afsætningen af kvælstofforbindelser over havområder.

Processerne i større afstand fra kilden beskrives med transportmodeller. Ved overgangen fra røgfanemodeller/lokal skala modeller til transportmodeller vurderes konsekvenser for specielt de kemiske reaktioner. I den sidste fase anvendes en transportmodel, som beskriver  $\text{NO}_y$ -gruppens skæbne fra emission til deposition på havet.

En stor del af modelarbejdet vil blive udført på DMU, FOLU og indgå i det store danske projekt Havmiljø 90. Det har endvidere den fordel, at måledata og emissionsdata herfra vil kunne anvendes i projektet.

## BILAG 2. KEMISK SKEMA TIL DEN 1-DIMENSIONALE VERTIKAL MODEL.

I dette bilag er det nye kemiske skema til den 1-dimensionale vertikale model tabelleret med anvendte reaktionskonstanter. Skemaet er delt i flere tabeller efter forskellige grupper af reaktioner.

Tabel 1. Kemisk reaktionsskema for uorganisk kemi, som involverer NO<sub>y</sub> og O<sub>3</sub>.

Reaktion	Reaktionskoefficient [cm <sup>3</sup> /mol/s]
1. O( <sup>3</sup> P) + O <sub>2</sub> + M	-> O <sub>3</sub> + M 1.72E-14 · EXP(-T/696.) <sup>a</sup>
2. O( <sup>3</sup> P) + NO + M	-> NO <sub>2</sub> + M 2.58E-12 · EXP(-T/1850.) <sup>a</sup>
3. O( <sup>1</sup> D) + M	-> O( <sup>3</sup> P) + M 3.2E-11 · EXP(67./T) <sup>a</sup>
4. H <sub>2</sub> O + O( <sup>1</sup> D)	-> 2OH 2.3E-10 <sup>a</sup>
5. O <sub>3</sub> + NO	-> NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> 2.0E-12 · EXP(-1400./T) <sup>c</sup>
6. O <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	-> NO <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> 1.2E-13 · EXP(-2450./T) <sup>a</sup>
7. O <sub>3</sub> + OH	-> HO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> 1.9E-12 · EXP(-1000./T) <sup>a</sup>
8. O <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub>	-> OH + 2O <sub>2</sub> 1.4E-14 · EXP(-600./T) <sup>a</sup>
9. NO + NO <sub>3</sub>	-> 2NO <sub>2</sub> 1.6E-11 · EXP(150./T) <sup>a</sup>
10. NO + HO <sub>2</sub>	-> NO <sub>2</sub> + OH 3.7E-12 · EXP(240./T) <sup>a</sup>
11. NO <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub>	-> NO + NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> 2.3E-12 · EXP(-1000./T) <sup>a</sup>
12. NO <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub> + M	-> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + M 1.9E-12 <sup>a</sup>
13. NO <sub>2</sub> + OH + M	-> HNO <sub>3</sub> + M 2.36E-11 <sup>a</sup>
14. NO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-> HO <sub>2</sub> + HNO <sub>3</sub> 4.1E-16 <sup>a</sup>
15. NO <sub>3</sub> + NO <sub>3</sub>	-> 2NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> 8.5E-13 · EXP(-2450./T) <sup>a</sup>
16. N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> O	-> 2HNO <sub>3</sub> 2.0E-21 <sup>a</sup>
17. N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + M	-> NO <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub> + M 9.51E14 · EXP(-11080./T) <sup>a</sup>
18. OH + HO <sub>2</sub>	-> H <sub>2</sub> O 4.8E-11 · EXP(250./T) <sup>a</sup>
19. OH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-> HO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O 2.9E-12 · EXP(-160./T) <sup>a</sup>
20. OH + H <sub>2</sub>	-> HO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O 7.7E-12 · EXP(-2100./T) <sup>a</sup>
21. OH + HNO <sub>3</sub>	-> NO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O 9.4E-15 · EXP(778./T) <sup>a</sup>
22. HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	-> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> 2.2E-13 · EXP(600./T) <sup>a</sup>
23. HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + M	-> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + M 3.8E-14 · EXP(980./T) <sup>a</sup>
24. HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> + M	-> HO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> + M 1.98E-12 <sup>a</sup>
25. HO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> + M	-> HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> + M 1.83E14 · EXP(-10420./T) <sup>a</sup>
26. HO <sub>2</sub> NO + OH	-> H <sub>2</sub> O + NO <sub>2</sub> 1.8E-11 · EXP(-390./T) <sup>a</sup>
27. HO + NO + M	-> HONO + M 6.61E-12 <sup>a</sup>
28. O <sub>p</sub> + NO <sub>2</sub>	-> NO + O <sub>2</sub> 6.5E-12 · EXP(120./T) <sup>a</sup>
29. NO <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	-> NO <sub>2</sub> + HCHO + HO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> 2.3E-12 <sup>a</sup>
30. NO <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub>	-> HNO <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> 9.E-13 <sup>a</sup>
31. NO <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub>	-> OH + NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> 3.6E-12 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Atkinson et al. (1989), <sup>b</sup> Yin et al. (1990a,b), <sup>c</sup> Simpson og Hov (1985)

Tabel 2.

Kemisk reaktionsskema for uorganisk kemi, som involverer svovlkomponenter.

Reaktion		Reaktionskoefficient [cm <sup>3</sup> /mol/s]
40. DMS + OH	-> CH <sub>3</sub> SCH <sub>2</sub> OO + H <sub>2</sub> O	4.4E-12-EXP(-234./T) <sup>b</sup>
41. DMS + OH	-> CH <sub>3</sub> SOCH <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub>	1.7E-12 <sup>b</sup>
42. DMS + NO <sub>3</sub>	-> CH <sub>3</sub> SCH <sub>2</sub> OO+HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O	7.5E-13-EXP(500./T) <sup>b</sup>
43. CH <sub>3</sub> SCH <sub>2</sub> OO + NO	-> CH <sub>3</sub> S + HCHO + H <sub>2</sub> O	8.E-12 <sup>b</sup>
44. CH <sub>3</sub> SCH <sub>2</sub> OO + HO <sub>2</sub>	-> CH <sub>3</sub> SCH <sub>2</sub> OOH + O <sub>2</sub>	1.5E-12 <sup>b</sup>
45. CH <sub>3</sub> SCH <sub>2</sub> OO + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	-> CH <sub>3</sub> S + 2HCHO + HO <sub>2</sub>	1.8E-13 <sup>b</sup>
46. CH <sub>3</sub> SOCH <sub>3</sub> + OH	-> 0.71(CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> H+CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) + 0.29(CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub> )	5.8E-11 <sup>b</sup>
47. CH <sub>3</sub> SCH <sub>2</sub> OO + OH	-> CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OO + H <sub>2</sub> O	1.E-14 <sup>b</sup>
48. CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OO + NO	-> CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> + HCHO + NO <sub>2</sub>	5.E-12 <sup>b</sup>
49. CH <sub>3</sub> S + O <sub>3</sub>	-> CH <sub>3</sub> SO + O <sub>2</sub>	6.E-12 <sup>b</sup>
50. CH <sub>3</sub> S + NO <sub>2</sub>	-> CH <sub>3</sub> SO + NO	6.1E-11 <sup>b</sup>
51. CH <sub>3</sub> S (+ O <sub>2</sub> )	-> CH <sub>3</sub> SOO	290. <sup>b</sup>
52. CH <sub>3</sub> SOO	-> CH <sub>3</sub> S + O <sub>2</sub>	600. <sup>b</sup>
53. CH <sub>3</sub> S + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	-> HCHO + HO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> SO	6.1E-11 <sup>b</sup>
54. CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub>	-> SO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	11. <sup>b</sup>
55. CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> (+ O <sub>2</sub> )	-> CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub>	13. <sup>b</sup>
56. CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub>	-> CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	3.3 <sup>b</sup>
57. DMDS + OH	-> CH <sub>3</sub> SOH + CH <sub>3</sub> S	2.E-10-EXP(380./T) <sup>b</sup>
58. DMDS + NO <sub>3</sub>	-> CH <sub>3</sub> SO + NO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> S	7.E-13 <sup>b</sup>
59. CH <sub>3</sub> SOH + OH	-> CH <sub>3</sub> SO + H <sub>2</sub> O	1.1E-10 <sup>b</sup>
60. CH <sub>3</sub> SOH + NO <sub>3</sub>	-> CH <sub>3</sub> SO + HNO <sub>3</sub>	3.4E-12 <sup>b</sup>
61. CH <sub>3</sub> SOH + HO <sub>2</sub>	-> CH <sub>3</sub> SO + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8.5E-13 <sup>b</sup>
62. CH <sub>3</sub> S + NO	-> CH <sub>3</sub> SNO	2.87E-11 <sup>b</sup>
63. CH <sub>3</sub> SO	-> CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + SA	5.E-5 <sup>b</sup>
64. CH <sub>3</sub> SO + NO <sub>2</sub>	-> CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> + NO	3.E-12 <sup>b</sup>
65. CH <sub>3</sub> SO + O <sub>3</sub>	-> CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	2.E-12 <sup>b</sup>
66. CH <sub>3</sub> SO + HO <sub>2</sub>	-> CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> + OH	1.5E-12 <sup>b</sup>
67. CH <sub>3</sub> SO + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	-> HCHO + HO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub>	3.E-12 <sup>b</sup>
68. CH <sub>3</sub> SO + OH	-> CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> H	5.E-11 <sup>b</sup>
69. CH <sub>3</sub> SO (+ O <sub>2</sub> )	-> CH <sub>3</sub> SOO <sub>2</sub>	38.5 <sup>b</sup>
70. CH <sub>3</sub> SOO <sub>2</sub>	-> CH <sub>3</sub> SO + O <sub>2</sub>	170. <sup>b</sup>
71. CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	-> CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + SA + NO	1.E-14 <sup>b</sup>
72. CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>	-> CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + SA + O <sub>2</sub>	5.E-15 <sup>b</sup>
73. CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	-> CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + HCHO + HO <sub>2</sub> + SA	2.5E-13 <sup>b</sup>
74. CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	-> CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + OH + SA	2.5E-13 <sup>b</sup>
75. CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> + OH	-> MSA	5.E-11 <sup>b</sup>
76. CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> + NO	-> CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + SA + HO <sub>2</sub>	1.E-11 <sup>b</sup>
77. CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> + NO <sub>2</sub>	-> CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	1.E-12 <sup>b</sup>
78. CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	-> CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> + NO <sub>2</sub>	4.2E-3 <sup>b</sup>
79. CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	-> CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> +SA+HCHO+SO <sub>2</sub>	5.5E-12 <sup>b</sup>
80. SO <sub>2</sub> + OH + M	-> SA + HO <sub>2</sub>	1.1E-12-EXP(231./T) <sup>b</sup>
81. SO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	-> SA + HO <sub>2</sub> + HCHO	5.E-17 <sup>b</sup>
82. H <sub>2</sub> S + OH	-> SA + OH	6.3E-12-EXP(-80./T) <sup>b</sup>
83. CS <sub>2</sub> + OH	-> COS + SA + OH	8.8E-16-EXP(2300./T) <sup>b</sup>
84. H <sub>2</sub> S + NO <sub>3</sub>	-> PROD	1.E-15 <sup>b</sup>
85. CS <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub>	-> PROD	1.E-15 <sup>b</sup>
86. SO <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub>	-> PROD	1.E-15 <sup>b</sup>
87. CH <sub>3</sub> SOO <sub>2</sub> + NO	-> CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	8.E-12 <sup>b</sup>
88. CH <sub>3</sub> SOO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	-> CH <sub>3</sub> SOO <sub>2</sub> H + O <sub>2</sub>	3.E-12 <sup>b</sup>
89. CH <sub>3</sub> SOO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	-> CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> + HCHO + HO <sub>2</sub>	5.5E-12 <sup>b</sup>
90. CH <sub>3</sub> SOO + NO	-> CH <sub>3</sub> SO + NO <sub>2</sub>	1.4E-11 <sup>b</sup>
91. CH <sub>3</sub> SOO + HO <sub>2</sub>	-> CH <sub>3</sub> SOOH + O <sub>2</sub>	4.E-12 <sup>b</sup>
92. CH <sub>3</sub> SOO + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	-> CH <sub>3</sub> SO + HCHO + HO <sub>2</sub>	5.5E-12 <sup>b</sup>
93. CH <sub>3</sub> SOO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	-> CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	1.E-12 <sup>b</sup>
94. CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	-> CH <sub>3</sub> SOO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	4.2E-3 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Atkinson et al. (1989), <sup>b</sup> Yin et al. (1990a,b), <sup>c</sup> Simpson og Hov (1985)DMS = CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>, DMDS = CH<sub>3</sub>S<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, MSA = CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>H, SA = H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



Tabel 3. Kemisk reaktionsskema for methan kemi.

Reaktion		Reaktionskoefficient [ $\text{cm}^3/\text{mol/s}$ ]
101. $\text{CH}_4 + \text{OH}$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$	$3.7\text{E}-12 \cdot \text{EXP}(-1820./\text{T})^a$
102. $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}$	$\rightarrow \text{HCHO} + \text{NO}_2 + \text{HO}_2$	$4.2\text{E}-12 \cdot \text{EXP}(180./\text{T})^a$
103. $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$	$\rightarrow 0.35(2\text{HCHO}+2\text{HO}_2) +$ $0.08(\text{CH}_3\text{OH}+\text{HCHO}+\text{O}_2) +$ $0.57\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$1.7\text{E}-13 \cdot \text{EXP}(220./\text{T})^a$
104. $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{O}_2$	$1.7\text{E}-13 \cdot (1000./\text{T})^a$
105. $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{OH}$	$\rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$2.4\text{E}-12^a$
106. $\text{HCHO} + \text{OH}$	$\rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2 + \text{CO}$	$1.6\text{E}-11 \cdot \text{EXP}(-110./\text{T})^a$
107. $\text{HCHO} + \text{NO}_3$	$\rightarrow \text{HNO}_3 + \text{CO} + \text{HO}_2$	$6.\text{E}-16^a$
108. $\text{CO} + \text{OH}$	$\rightarrow \text{CO}_2 + \text{HO}_2$	$2.4\text{E}-13^a$
109. $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{OH}$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$6.6\text{E}-12^a$
110. $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{OH}$	$\rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HCHO} + \text{OH}$	$4.4\text{E}-12$

Tabel 4. Kemisk reaktionsskema for ethan kemi.

Reaktion		Reaktionskoefficient [ $\text{cm}^3/\text{mol/s}$ ]
121. $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH}$	$\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$7.4\text{E}-12 \cdot \text{EXP}(-990./\text{T})^a$
122. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{NO}$	$\rightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{NO}_2$	$8.9\text{E}-12^a$
123. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$	$\rightarrow (19./52.)(\text{HCHO}+\text{CH}_3\text{O}_2)$ $+ (33./52.)(\text{CH}_3\text{CHO}+\text{HO}_2)$	$52.^c$
124. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$	$\rightarrow \text{HO}_2+\text{CH}_3\text{CHO}+\text{HCHO}+\text{HO}_2$	$2.5\text{E}-14^c$
125. $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{OH}$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{COO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$5.6\text{E}-12 \cdot \text{EXP}(310./\text{T})^a$
126. $\text{CH}_3\text{COO}_2+\text{NO}_2+\text{M}$	$\rightarrow \text{PAN} + \text{M}$	$8.38\text{E}-12^a$
127. $\text{PAN} + \text{M}$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{COO}_2 + \text{NO}_2 + \text{M}$	$2.2\text{E}16 \cdot \text{EXP}(-13435./\text{T})^a$
128. $\text{CH}_3\text{COO}_2 + \text{NO}$	$\rightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$	$1.4\text{E}-11^a$
129. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$	$\rightarrow 0.65(2\text{HO}_2+2\text{CH}_3\text{CHO}+\text{O}_2) +$ $0.35(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{CH}_3\text{CHO})$	$1.2\text{E}-13 \cdot \text{EXP}(-110./\text{T})^a$
130. $\text{CH}_3\text{COO}_2+\text{CH}_3\text{COO}_2$	$\rightarrow 2\text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{O}_2$	$2.8\text{E}-12 \cdot \text{EXP}(530./\text{T})^a$
131. $\text{CH}_3\text{COO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$	$\rightarrow 0.5(\text{HCHO}+\text{HO}_2+\text{CH}_3\text{COO}_2)+$ $\rightarrow 0.5(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}+\text{HCHO}+\text{O}_2)$	$2.2\text{E}-12 \cdot \text{EXP}(490./\text{T})^a$

Tabel 5.

Kemisk reaktionsskema for ethylen kemi.

Reaktion		Reaktionskoefficient [ $\text{cm}^3/\text{mol/s}$ ]
141. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH}$	-> $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3$	$8.97\text{E-}12^{\text{a}}$
142. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3 + \text{NO}$	-> $2\text{HCHO} + \text{NO}_2 + \text{HO}_2$	$3.1\text{E-}13^{\text{a}}$
143. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2$	-> $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{HCHO}_2 + \text{HO}_2$	$2.5\text{E-}14^{\text{a}}$
144. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_3$	-> $\text{HCHO} + 0.42\text{CO} + 0.12(\text{HO}_2 + \text{H}_2)$	$1.2\text{E-}14 \cdot \text{EXP}(-2630./\text{T})^{\text{a}}$

Tabel 6.

Kemisk reaktionsskema for propylen kemi.

Reaktion		Reaktionskoefficient [ $\text{cm}^3/\text{mol/s}$ ]
161. $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_3$	-> $\text{HCHO} + 0.12\text{CH}_4 +$ $0.24\text{CO} + 0.29\text{HO}_2 +$ $0.19\text{OH} + 0.05(\text{HCHO}_2 + \text{HO}_2)$	$6.5\text{E-}15 \cdot \text{EXP}(-2105./\text{T})^{\text{a}}$
162. $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_3$	-> $\text{CH}_3\text{CHO} + 0.42\text{CO} +$ $0.12\text{HO}_2 + 0.12\text{H}_2$	$6.5\text{E-}15 \cdot \text{EXP}(-2105./\text{T})^{\text{a}}$
163. $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{OH}$	-> $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3$	$3\text{E-}11^{\text{a}}$
164. $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3 + \text{NO}$	-> $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{HCHO} +$ $\text{NO}_2 + \text{HO}_2$	$3.1\text{E-}13^{\text{a}}$

Tabel 7.

Kemisk reaktionsskema for o-xylen kemi.

Reaktion		Reaktionskoefficient [ $\text{cm}^3/\text{mol/s}$ ]
181. $\text{OXYL} + \text{OH}$	-> $\text{OXYLO}_2$	$1.1\text{E-}11^{\text{c}}$
182. $\text{OXYLO}_2 + \text{NO}$	-> $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2 + \text{NO}_2 + \text{HO}_2$	$3.1\text{E-}13^{\text{c}}$
183. $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2 + \text{OH}$	-> $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5$	$2\text{E-}11^{\text{c}}$
184. $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5 + \text{NO}$	-> $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2 + \text{DHCO} + \text{NO}_2 + \text{HO}_2$	$3.1\text{E-}13^{\text{c}}$
185. $\text{DCHO} + \text{OH}$	-> $\text{HO}_2 + 2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$1.15\text{E-}11^{\text{c}}$
186. $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2 + \text{OH}$	-> $\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$1.7\text{E-}11^{\text{c}}$

Tabel 8.

Kemisk reaktionsskema for N-buthan kemi.

Reaktion		Reaktionskoefficient [ $\text{cm}^3/\text{mol/s}$ ]
201. $\text{NC}_4\text{H}_{10} + \text{OH}$	-> $\text{SECC}_4\text{H}_9 + \text{H}_2\text{O}$	$1.4\text{E-}11 \cdot \text{EXP}(-559./T)^c$
202. $\text{SECC}_4\text{H}_9\text{O}_2 + \text{NO}$	-> $\text{SECC}_4\text{H}_9\text{O} + \text{NO}_2$	$3.\text{E-}12^c$
203. $\text{SECC}_4\text{H}_9\text{O} + \text{O}_2$	-> $\text{C}_4\text{H}_8\text{O} + \text{HO}_2$	$2.1\text{E-}16^c$
204. $\text{SECC}_4\text{H}_9\text{O}$	-> $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$	$1.2\text{E}3^c$
205. $\text{SECC}_4\text{H}_9\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$	-> $\text{SECC}_4\text{H}_9\text{O} + \text{HCHO} + \text{HO}_2$	$2.5\text{E-}14^c$
206. $\text{C}_4\text{H}_8\text{O} + \text{OH}$	-> $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$8.8\text{E-}13^c$
207. $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3 + \text{NO}$	-> $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2 + \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	$3.1\text{E-}13^c$
208. $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2$	-> $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2 + \text{HCHO} + \text{HO}_2$	$2.5\text{E-}14^c$

Tabel 9.

Kemisk reaktionsskema for naturlige kulbrinter

Reaktion		Reaktionskoefficient [ $\text{cm}^3/\text{mol/s}$ ]
21. $\text{C}_5\text{H}_8 + \text{OH}$	-> $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$2.54\text{E-}11 \cdot \text{EXP}(410./T)^c$
222. $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3 + \text{NO}$	-> $\text{C}_4\text{H}_6\text{O} + \text{NO}_2 + \text{HCHO}$	$3.\text{E-}13^c$
223. $\text{C}_4\text{H}_6\text{O} + \text{OH}$	-> $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4$	$2.\text{E-}11^c$
224. $\text{C}_4\text{H}_6\text{O} + \text{NO}$	-> $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2 + \text{NO}_2 + \text{HCHO} + \text{HO}_2$	$3.\text{E-}13^c$
225. $\text{TERP} + \text{O}_3$	-> $\text{PROD}$	$9.9\text{E-}16 \cdot \text{EXP}(-731./T)^c$

Tabel 10.

Kemisk reaktionsskema for fotokemiske reaktioner.

Reaktion	Reaktionskoefficient [ $\text{cm}^3/\text{mol/s}$ ]
J1. $\text{O}_3 + \text{h}\nu$	$\rightarrow \text{O}_2 + \text{O}({}^3\text{P})$
J2. $\text{O}_3 + \text{h}\nu$	$\rightarrow \text{O}_2 + \text{O}({}^1\text{D})$
J3. $\text{NO}_2 + \text{h}\nu$	$\rightarrow \text{NO} + \text{O}({}^3\text{P})$
J4. $\text{NO}_3 + \text{h}\nu$	$\rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}({}^3\text{P})$
J5. $\text{NO}_3 + \text{h}\nu$	$\rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$
J6. $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{h}\nu$	$\rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3$
J7. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{h}\nu$	$\rightarrow 2\text{OH}$
J8. $\text{HNO}_3 + \text{h}\nu$	$\rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$
J9. $\text{HCHO} + \text{h}\nu$	$\rightarrow 2\text{HO}_2 + \text{CO}$
J10. $\text{HCHO} + \text{h}\nu$	$\rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$
J11. $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{h}\nu$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{N}_2 + \text{HO}_2 + \text{CO}$
J12. $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5 + \text{h}\nu$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{COO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$
J13. $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3 + \text{h}\nu$	$\rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}_2$
J14. $\text{CH}_3\text{COCHO} + \text{h}\nu$	$\rightarrow \text{CO} + \text{CH}_3\text{COO}_2 + \text{HO}_2$
J15. $\text{CHOCHO} + \text{h}\nu$	$\rightarrow \text{CO} + \text{HCHO}$
J16. $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{h}\nu$	$\rightarrow \text{HCHO} + \text{HO}_2 + \text{OH}$
J17. $\text{HO}_2\text{NO}_2 + \text{h}\nu$	$\rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$
J18. $\text{HONO} + \text{h}\nu$	$\rightarrow \text{OH} + \text{NO}$
J19. $\text{CH}_3\text{COCHO} + \text{h}\nu$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 + 2\text{CO}$
J20. $\text{CHOCHO} + \text{h}\nu$	$\rightarrow 2\text{CO} + \text{OH}$

## Danmarks Miljøundersøgelser

Danmarks Miljøundersøgelser - DMU - er en forskningsinstitution i Miljøministeriet. DMU's opgaver omfatter forskning, overvågning og faglig rådgivning indenfor natur og miljø.

Henvendelser kan rettes til:

Danmarks Miljøundersøgelser	<i>Direktion og Sekretariat</i>
Postboks 358	<i>Forsknings- og Udviklingssekretariat</i>
Frederiksborgvej 399	<i>Afd. for Forureningskilder og</i>
4000 Roskilde	<i>Luftforurening</i>
	<i>Afd. for Havmiljø og Mikrobiologi</i>
Tlf. 46 30 12 00	<i>Afd. for Miljøkemi</i>
Fax 46 30 11 14	<i>Afd. for Systemanalyse</i>

Danmarks Miljøundersøgelser	<i>Afd. for Ferskvandsøkologi</i>
Postboks 314	<i>Afd. for Terrestrisk Økologi</i>
Vejlesøvej 25	
8600 Silkeborg	
Tlf. 89 20 14 00	
Fax 89 20 15 14	

Danmarks Miljøundersøgelser	<i>Afd. for Flora- og Faunaøkologi</i>
Grenåvej 12, Kalø	
8410 Rønne	
Tlf. 89 20 14 00	
Fax 89 20 15 14	

Publikationer:

DMU udgiver faglige rapporter, tekniske anvisninger, særtryk af videnskabelige og faglige artikler, Danish Review of Game Biology samt årsberetninger.

I årsberetningen findes en oversigt over det pågældende års publikationer. Årsberetning samt en opdateret oversigt over årets publikationer fås ved henvendelse til telefon: 46 30 12 00.