

ITM rapport 58

Utvärdering av sotmätningar utförda enligt OECD-metoden

**Resultat från mätningar i Stockholm
mars - maj 1996**

**Hans-Christen Hansson
Gunnar Nyquist
Kai Rosman**

Förord

Luftlaboratoriet, ITM, Stockholms universitet har av Naturvårdsverket beviljats medel för ett miljöövervakningsprojekt med titeln "Mätning av partiklar, sot och kolväten i gatumiljö samt bestämning av kolinnehållet i partiklar" (avtal 224 407).

Syftet med undersökningen var att besvara frågan om gamla sotdata, bestämda enligt OECD-metoden, kan utnyttjas för att bestämma partikelhalt eller partikelrelaterade koncentrationer såsom sot i tätorter. Denna typ av data har åter uppmärksammats sedan djurförsök visat ett samband mellan hälsoeffekter, såsom cancer, och submikrona partiklar.

Mätningarna skedde i samarbete med Slb (Stockholms Luft- och Bulleranalys). Utrustningen var placerad på taket av Slb:s lokaler på Rosenlundsgatan i Stockholm.

I denna rapport ges en bakgrund till projektet, en sammanfattning av hur partiklar kan karakteriseras, beskrivning av använd mätutrustning samt en utvärdering av de resultat mätningarna gav.

Stockholm i mars 1997

Innehållsförteckning

0.	Summary	sid. 4
1.	Bakgrund	6
2.	Fysisk och kemisk karaktärisering av partiklar	8
2.1	Partiklarnas storleksfördelning	8
2.2	Partiklarnas sammansättning	11
3.	Använda metoder	13
3.1	Reflektometrisk metod (OECD/SS-ISO 9835)	13
3.2	Transmissionsmetoder	16
3.3	Oscillerande kropp (TEOM)	19
3.4	Kolanalysator (ACPM)	20
4.	Fältmätningar	21
5.	Resultat	23
5.1	Sotmätningar och jämförelse med andra metoder	23
5.2	Jämförelse mellan sot- och massmätningar	29
6.	Diskussion och slutsatser	33
7.	Referenser	36

0. Summary

The soot measurements by the OECD method, which is based on light reflection on filter samples, has been investigated by a review of the theory and an inter-comparison with light transmission and thermal methods. The methods based on light, transmission and reflection, gives an estimate of the absorption of light in the aerosol sampled. There is a good agreement in these methods in determining the light absorption providing that the reflection data is corrected due to filter effects, *i.e.* particles penetrating the filter so deep that they are not effecting the light reflection. Otherwise, reflection measurements will underestimate the absorption coefficient with a factor up to 3.

Absorption is converted into absolute soot concentrations using the specific absorption coefficient, k , which is determined by the calibration procedure. The specific absorption coefficient is also determined by theory, which shows that there is a strong particle dependence. Modern methods use k values around 5 to 10, while an evaluation of the old calibration curves of the OECD instruments gives values in the range 0,5 - 1,5. This could be understood as an artifact due to a different size distribution of the standard soot used at the time of the introduction of the method, *i.e.* the early sixties, compared to the present calibrations.

In the comparison with the thermal methods, giving absolute concentrations, we found a fair agreement with the transmission method, whereas the reflection methods gave an overestimation with a factor of about 7 - 10 depending on concentration. This is mainly due to the different specific absorption coefficients used.

The conclusion of the study is that soot measurements based on light absorption give a good estimate of the light absorption, but the conversion to absolute concentrations is dependent on correct specific absorption coefficient. The specific absorption coefficient

is strongly dependent on the particle size distribution. As size distribution of the soot particles obviously have changed during the years depending on changing combustion and cleaning techniques, the specific absorption coefficient can not be considered constant over time even on a certain location. Thus, the reported soot concentrations given by the OECD method can not be compared over time or between different locations without considerable caution.

1. Bakgrund

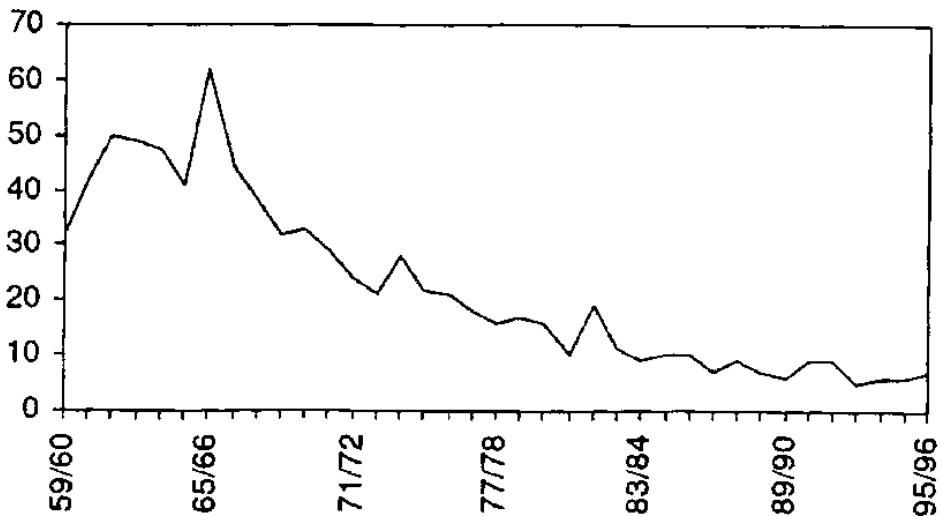
Begreppet sot har använts under många år, främst som ett samlingsnamn för svärtande partiklar. Negativa effekter från sotpartiklar (hälsoeffekter, nedsmutsning, smogbildning m m) är kända sedan länge. För att kvantifiera sothalten framtogs metoder att mäta dessa svärtade partiklar i slutet av femtiotalet och början av sextiotalet. OECD (Organization for Economic Cooperation and Development) publicerade 1964 en metod som bygger på att luft sugs genom ett filterpapper, varefter reflektionsförmågan hos den uppkomna sotfläcken bestäms. Med hjälp av en sotstandard (s k "internationellt standardsot") togs en kalibreringskurva fram för att omvandla reflektionsvärden till ytvikt sot ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$), vilket sedan i sin tur kan omräknas till "sotkoncentration" ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) om man känner arean av den svärtade ytan och provtagningsvolymen.

På senare tid har också olika transmissionsmetoder utvecklats som alternativ till reflektionsmätningar för kvantifiering av den ljusabsorption som partiklarna från insamlade luftprov orsakar. Den principiella skillnaden mellan transmissions- och reflektionsmätningar är att med en transmissionsmetod mäts absorptionen direkt genom att man använder tunna, transparenta filter och olika varianter av s k "integrating plate", dvs ljuset passerar före och efter filtret genom en opalglasskiva, vilket ger diffust ljus in och ut från mätkammaren. *Integrating plate*-principen är neutral för ljusspridningsegenskaperna hos filter och partiklar. Reflektionsmetoden, å andra sidan, förutsätter att partiklarna har insamlats på ytan av filtret. Vid mätningen passerar ljuset genom partikelskiktet, reflekteras mot filterytan och passerar partikelskiktet en gång till. Både när transmissions- och reflektionsmätningar används görs i allmänhet en kalibrering med s k standardsot för att bestämma ett teoretiskt samband mellan absorption och massa.

Ett sotindex är ett mått på smutsigheten eller svärtningsförmågan hos atmosfären. En översättning till masskoncentration är förknippat med stor osäkerhet eftersom partiklarnas absorptionsegenskaper beror på källan, men även på tid och plats. De kalibreringskurvor som används för att omvandla reflektionsmätningar till $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ sot är gamla och härstammar från bestämningar gjorda på kontinenten då koleldning var den dominerande sotkällan.

Det är därför angeläget att kunna relatera ett uppmätt sotindex i en svensk tätort till en kalibrering som är gjord under de förhållanden som råder på mätplatsen med avseende på utsläpp från bilar och fasta källor. Viktigt är också att bestämma sothalten i de fina partiklarna ($< 2,5 \mu\text{m}$), eftersom det är denna fraktion som tränger längst ner i lungorna.

Mätningar med reflektionsmetoden har gjorts i svenska tätorter sedan slutet av 50-talet. Den allmänna trenden är att de uppmätta sothalterna har minskat markant sedan mätningarna började och tills i dag, se figur 1 nedan. Detta beror på att stora ansträngningar har gjorts i hela Västeuropa, inklusive Sverige, att minska utsläppen av luftföroreningar. De allra senaste åren har motsvarande aktiviteter kommit i gång också i östra Europa. En stor del av luftföroreningarna som faller ner över Sverige är långväga transporter från stora industriområden, och därför är det viktigt vad som händer i vår närhet.



Figur 1. Sot i luften i centrala Göteborg (Femman). Vinterhalvårsmedelvärden 1960-96 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).
(Från Statistiska meddelanden, Na 24 SM 9601)

Denna studie syftar till att undersöka ifall de sotmätningar som gjorts under drygt 35 år i svenska tätorter och utvärderats enligt de ursprungliga kalibreringskurvorna är korrekta och verkligen speglar faktiska förändringar i sotkoncentrationer utomhus. Om så inte skulle vara fallet: går det att korrigera i efterhand?

2. Fysisk och kemisk karaktärisering av partiklar

2.1 Partiklarnas storleksfördelning

Partiklarna i atmosfären kan indelas i fyra fraktioner med avseende på storleken.

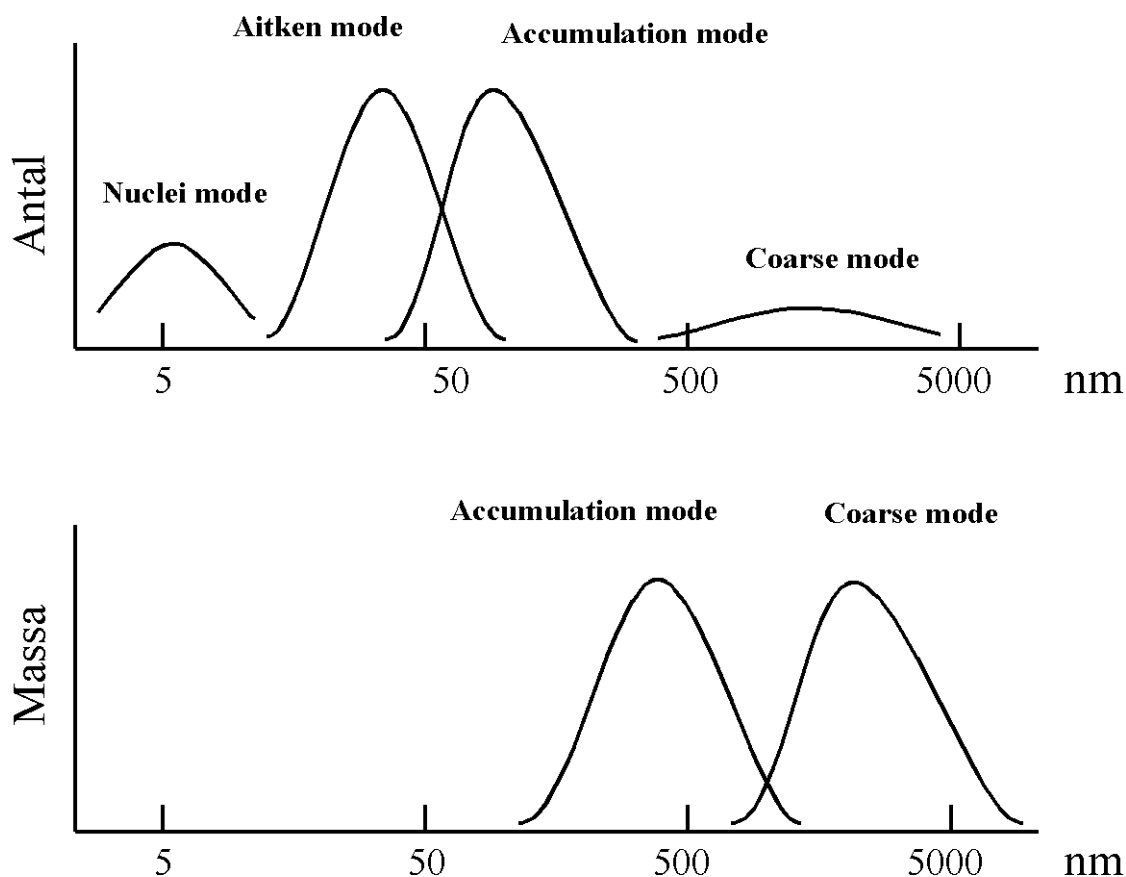
- 1) *Kärnfraktionen* ("nuclei mode") är de minsta partiklarna, endast några få nm till 10 nm i storlek (dvs $\leq 0,01 \mu\text{m}$). Dessa partiklar bildas genom kemiska gasfasreaktioner och förändrade fysikaliska förhållanden i atmosfären, t ex vad gäller temperatur och relativ fuktighet. Kärnfraktionens partiklar kan förkomma i höga koncentrationer inom begränsade områden.
- 2) Nästa storleksklass är *Aitkenfraktionen* ("Aitken mode") med partiklar i storleken 20 till 80 nm (dvs $0,02 - 0,08 \mu\text{m}$) i diameter. Dessa partiklar finns alltid i någorlunda stabil koncentration över tid och rum. Processerna som bildar dessa partiklar är inte särskilt väl kända. Ett allmänt antagande är att partiklarna formas genom kondensation av gasformiga föreningar på partiklar i kärnfraktionen i atmosfären, så kallad sekundär förorening. En del av Aitkenfraktionen kommer direkt från någon källa, en s k primär förorening. Fördelningen mellan primära och sekundära Aitkenpartiklar är okänd.
- 3) Aitkenfraktionens partiklar växer genom vätskefasreaktioner i molnen till den storlek som benämns *accumulationsfraktionen* ("accumulation mode") med partiklar i storleken 100 - 200 nm (dvs $0,1 - 0,2 \mu\text{m}$). Dessa partiklar är aktiva vid bildandet av

molndroppar och borttransporteras därför också från atmosfären genom regn. Det är i dag allmänt accepterat att mer än 90 % av den SO_2 som oxideras i atmosfären omvandlas till SO_4^{2-} i molndroppar.

Dessa tre storleksfraktioner utgör tillsammans den fina stoftfraktionen, dvs partiklar mindre än $1\ \mu\text{m}$, och dessa partiklar har bildats genom omvandling av gasformiga föreningar till partiklar. Omvandlingsprocesserna i en skorsten eller ett avgasrör från en bil är likartade med de i atmosfären. Partiklarnas storleksfördelning i atmosfären blir därigenom relativt stabil trots stora skillnader i typ av källor. Den dominerande antropogena partikelkällan är förbränningsprocesser.

- 4) Den fjärde, och största, fraktionen kallas *grovfraktionen* ("coarse mode") och består av partiklar större än $1\ \mu\text{m}$. Dessa partiklar härstammar från processer, naturliga eller antropogena, där material sönderdelas mekaniskt till små partiklar.

I allmänhet dominerar partiklar från Aitken- och accumulationsfraktionerna när det gäller antal partiklar medan partiklar från accumulations- och grovfraktionerna dominerar när det gäller massa. Eftersom grovfraktionen i allmänhet beror på vindhastigheten, markens beskaffenhet och andra faktorer som främjar dammbildning kan masskoncentrationen variera kraftigt. En tumregel är att massan är fördelad lika mellan accumulations- och grovfraktionen. En annan parameter som kan ha betydelse är partiklarnas totala yta. Den partikelfraktion som har den största totala ytan är partiklarna i accumulationsfraktionen.



Figur 2. En översiktlig bild av partiklarnas storleksfördelning i omgivningsluft. Den relativa storleken av de olika fraktionerna ger ett ungefärligt mått på storleksförhållandet.

De största partiklarna i grovfractionen, dvs partiklar större än $5\ \mu\text{m}$, är svåra att provta utan förluster, särskilt vid höga vindhastigheter. Provtagare för totalhalten partiklar (Total Suspended Particles, TSP) ger ofta avsevärda förluster i partikelmassa. PM_{10} -provtagare, dvs provtagare avsedda att samla in de inandningsbara partiklarna i omgivningsluften, har väl dokumenterad provtagningskaraktäristik. Av detta följer att det är svårt att jämföra data från TSP-provtagare och PM_{10} -provtagare eftersom resultatet är beroende av partiklarnas storleksfördelning (t ex mängden partiklar större än $10\ \mu\text{m}$) och vindhastigheten.

2.2 Partiklarnas sammansättning

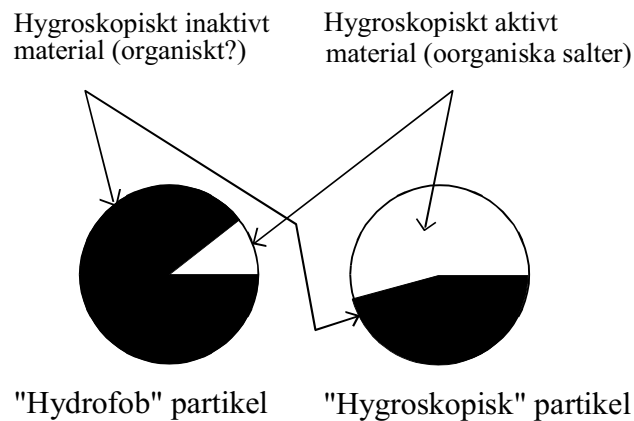
Processerna som formar de olika partikelfraktionerna avgör partiklarnas kemiska sammansättning och form. De minsta partiklarna, dvs kärnfraktionen, tror man huvudsakligen består av sulfater, men det anses sannolikt att andra ämnen också kan bilda dessa små partiklar. Sammansättningen av Aitkenfraktionen är inte heller särskilt väl känd p g a svårigheter att analysera dessa partiklar och bristfälliga kunskaperna om dessa partiklars källa. Indirekta metoder indikerar emellertid att sammansättningen är likartad med accumulationsfraktionen.

Den kemiska sammansättningen av accumulationsfraktionen har undersökts i ett stort antal studier. Den allmänna bilden är att av den totala massan är 50 % oorganiska salter såsom sulfat, nitrat och klorid. Sot (elementärt kol; black carbon) och organiskt kol utgör de återstående 50 %, där de organiska föreningarna utgör huvuddelen av massan och sotet endast en mindre del, 0,5 till 10 % beroende på avstånd till källorna. De organiska föreningarna är identifierade endast till en mindre del, ca 10 % (jfr Heinzenberg, 1989).

Växelverkan mellan partiklar och vattenånga är viktigt i atmosfären och har beskrivits i åtskilliga rapporter. Denna växelverkan är viktig också i lungorna, där partikelstorleken är av avgörande betydelse. Mängden vatten som kan absorberas på partiklarna beror på den relativa fuktigheten, både när det gäller atmosfären och andningssystemet. Hur individuella partiklar påverkas av vattenånga kan också användas för en indirekt bestämning av deras kemiska sammansättning. Det existerar två typer av partiklar (se Hansson och Svenningsson, 1993). Den ena typen absorberar ytterst lite vatten då luftfuktigheten ökar ("hydrofoba" partiklar) medan den andra typen av partiklar absorberar en betydande mängd ("hygroskopiska" partiklar).

De partiklar som är minst hygroskopiska ("hydrofoba" partiklar) tillväxer med endast 5 % i diameter vid 85 % relativ luftfuktighet, vilket indikerar att dessa partiklar innehåller ca 95 % hydrofobt material (jfr Svenningsson et al., 1994). Detta material utgörs troligen av sot och organiska föreningar. De "hygroskopiska" partiklarna ökar sin diameter med

ca 40 % vid 85 % relativ luftfuktighet, vilket indikerar att dessa partiklar huvudsakligen består av oorganiska salter såsom sulfat, nitrat och klorid. Emellertid är partikeltillväxten långt mindre än vad som kan förväntas av rena salter, vilket troligen beror på att en inte obetydlig andel hygroskopiskt inaktivt material är blandat med de oorganiska salterna. Hydrofoba partiklar är de vanligaste i tätorter (upp till 70 % av totala antalet partiklar, se Svenningsson et al., 1994) medan i opåverkade områden de hygroskopiska partiklarna dominerar.



Figur 3. Illustration av den kemiska sammansättningen av partiklar från accumulationsfraktionen.

När hygroskopiska partiklarna hamnar i en omgivning med mycket hög luftfuktighet (97 - 99 %) som i lungorna, ökar dessa partiklar avsevärt i storlek (upp till fem gånger) medan de hydrofoba partiklarna ökar i storlek med mindre än 25 %. Antag att medeldiametern av torra partiklar i accumulationsfraktionen ligger i området 0,2 - 0,4 μm . Då kommer de hygroskopiska partiklarna att växa till en storlek av 1 - 2 μm medan de hydrofoba partiklarna endast ökar till runt 0,4 μm . Depositionen av partiklar i lungorna kommer att bli olika för de två typerna av partiklar. Vid andning genom munnen kommer ingen av de två typerna av partiklar att fastnar i luftvägarna utan de kommer att tränga ända ned till lungblåsorna (alveolerna). Vid andning genom näsan blir förhållandet för de hydrofoba partiklarna detsamma, men de hygroskopiska partiklarna kommer att till 30 - 60 % att

fastna i näshålan. Av de hygroskopiska partiklarna fastnar 20 - 50 % i lungblåsorna, de hydrofoba partiklarna till 10 - 20 %. Depositionen i lungblåsorna är ca dubbelt så stor för hygroskopiska partiklarna som för hydrofoba partiklar (jfr Heyder et al., 1986).

3. Använda metoder

3.1 Reflektionsmetoder (OECD/SS-ISO 9835)

Reflektionsmetoderna bygger på att luft sugs genom ett filterpapper varefter reflektionen från den uppkomna sotfläcken mäts.

Den äldsta varianten av denna metod publicerades av OECD 1964 ("Methods of measuring air pollution"). Ytvikten av sotfläcken beräknas från den avlästa reflektionen med hjälp av en kalibreringskurva. Kalibreringskurvor för olika typer av reflektometrar och filter togs fram av en arbetsgrupp inom OECD. Från ytvikten beräknas sedan ett sotindex, uttryckt som $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

För några år sedan publicerades reflektionsmetoden som en internationell standard. En svensk version av denna internationella standard, ISO 9835 "Ambient air - Determination of a black smoke index", utkom 1995 som SS-ISO 9835 "Utomhusluft - Bestämning av sotindex". ISO-standarden följer i stort sett OECD-metoden. Skillnaden är främst att med ISO-metoden omräknas reflektionen från den svärtade ytan till en absorptionskoefficient. Denna absorptionskoefficient kan sedan med hjälp av tabell och diagram omformas till ett sotindex, uttryckt som $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Standardkurvan skiljer sig något från OECD-metoden men skillnaden är liten. Det framhålls i ISO-standarderna att detta sotindex (black smoke index) inte skall uppfattas som ett mått på den verkliga partikelkoncentrationen eftersom partiklarnas optiska egenskaper kan variera avsevärt.

För rena ämnen kan förhållandet mellan storleken av absorptionen och djupet eller tjockleken av det absorberande materialet beräknas med Lambert's lag, vilken säger att lika stor del av det inkommande ljuset absorberas av på varandra följande lika tjocka lager av det ljusabsorberande ämnet. Detta beskrivs matematiskt med ekvationen

$$I = I_0 \cdot e^{-a \cdot l} \quad (1)$$

där

- I_0 = intensiteten av det inkommande ljuset;
- I = intensiteten av det utgående ljuset;
- a = absorptionskoefficienten, vilken är karaktäristisk för ett visst ämne;
- l = tjockleken av det absorberande skiktet.

Absorptionskoefficienten, a , hänförs till ljus av en viss våglängd och storleken varierar med våglängden av den absorberade strålningen. Ekvation 1 representerar därför transmissionen eller absorptionen av monokromatisk strålning i ett visst medium.

Under provtagningen sugs luft genom ett filter och de insamlade partiklarna ger upphov till en fläck på ytan av filterpapperet. Det är uppenbart att de flesta filtermaterial är en strålningsbarriär, och då är det inte möjligt att mäta det transmitterade ljuset utan reflektionsmätningar måste tillgripas i stället. För att kunna använda Lambert's lag (se ekvation 1) måste man anta att ytan av filtermaterialet som finns under det avlagrade stoftet fungerar som en perfekt spegel och att strålningen passerar genom det absorberande lagret två gånger. Svärtningsgraden hos partiklarna på ytan mäts genom att jämföra den svärtade ytan med ett nollprov, dvs en oexponerad yta. Intensiteten av den inkommande strålningen, I_0 , och av den transmitterade strålningen, I , kan ersättas med R_0 och R under antagandet att reflektionen R_0 (oexponerat filter) är analog med den inkommande strålningen, vilken inte mäts direkt. I verkligheten är det en skillnaden mellan inkommande strålning och reflekterad strålning på grund av ljusspridning, men denna antas vara lika stor för både nollprovet och det exponerade filtret och beaktas därför inte vid reflektionsmätningarna.

Tjockleken, l , av det absorberande lagret kan beräknas genom att använda ekvationen

$$I = \frac{V}{A} \quad (2)$$

där

- V = volymen av provtagen luft, m^3 ;
- A = ytan av fläcken, i m^2 , på filtret.

Nu kan Lamberts lag anpassas för reflektionsmätningar på följande sätt:

$$R = R_0 \exp\left(\frac{-2 a V}{A}\right) \quad (3)$$

där a är absorptionskoefficienten i m^{-1} .

Genom omskrivning av ekvation 3 fås:

$$a = \frac{A}{2V} \cdot \ln\left(\frac{R_0}{R}\right) \quad (4)$$

EU:s referensmetod för sotmätning (Black Smoke Reference Method) och OECD-metoden som denna bygger på, införde användandet av Whatman No 1 filter och EEL sotfläcksreflektometer. EEL-reflektometern använder vitt ljus och verkningsgraden för Whatman No 1 filterpapper är relativt låg. När Whatman No 1 filterpapper används kommer partiklar att tränga djupt in i papperet och en del kommer att passera rakt igenom. Detta innebär att förhållandet mellan reflektionen och absorptionskoefficienten avviker från idealfallet beskrivet av ekvation 4. En ideala situation existerar endast då

- a) monokromatiskt ljus används,
- b) det partikulära materialet uppsamlas på filtrets yta.

Omvandlingen av absorptionskoefficient till vad som av tradition är känt som sotindex utförs med hjälp av referenstabeller eller referenskurvor. Men också absorptionskoefficienten i sig själv kan mycket väl användas som ett mått på mängden svärtande partiklar ("sot") i luften.

3.2 Transmissionsmetoder

Teorin för transmissionsmätningar

Under provtagningen sugs luft genom ett speciellt filter som till stor del släpper igenom ljus. De insamlade partiklarna ger upphov till en fläck på ytan av filterpapperet. Med en transmissionsmetod mäts partiklarnas absorption direkt genom det tunna, transparenta filtret. Genom att använda olika varianter av s k "integrating plate", dvs ljuset passerar före och efter filtret genom en opalglasskiva vilket ger diffust ljus in och ut från mätkammaren, kan man neutralisera för scatteringeffekter från filter och partiklar. En kalibrering görs med s k standardsot för att bestämma ett samband mellan absorption och massa. MISU-metoden, vilken användes för detta projekt, bygger på att endast en del av filtret beläggs med partiklar varvid resterande del av filtret kan utnyttjas som blank, dvs ge ett mått på intensiteten av det inkommande ljuset (I_0) där filtrets ljusspridning och absorption automatiskt är subtraherat.

Tjockleken, l , av det absorberande lagret kan beräknas på samma sätt som vid reflektionsmätningar, jfr ekvation 2. Lamberts lag ger då för transmissionsmätningar:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{-aV}{A}\right) \quad (5)$$

där a är absorptionskoefficienten i m^{-1} . Genom omskrivning av ekvation 5 fås:

$$a = \frac{A}{V} \cdot \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (6)$$

Denna ekvation är i princip identisk med ekvation 4. Transmissionsmätningarna bygger dock på en säkrare grund i och med att de är mer teoretiskt underbyggda och att ljusspridning från filter och partiklar har neutraliserats. Transmissionsmätningarna har under senare år genomgått internationella kalibreringar med oberoende metoder varvid god överensstämmelse uppnåtts.

Jämförelse mellan reflektions- och transmissionsmetoderna

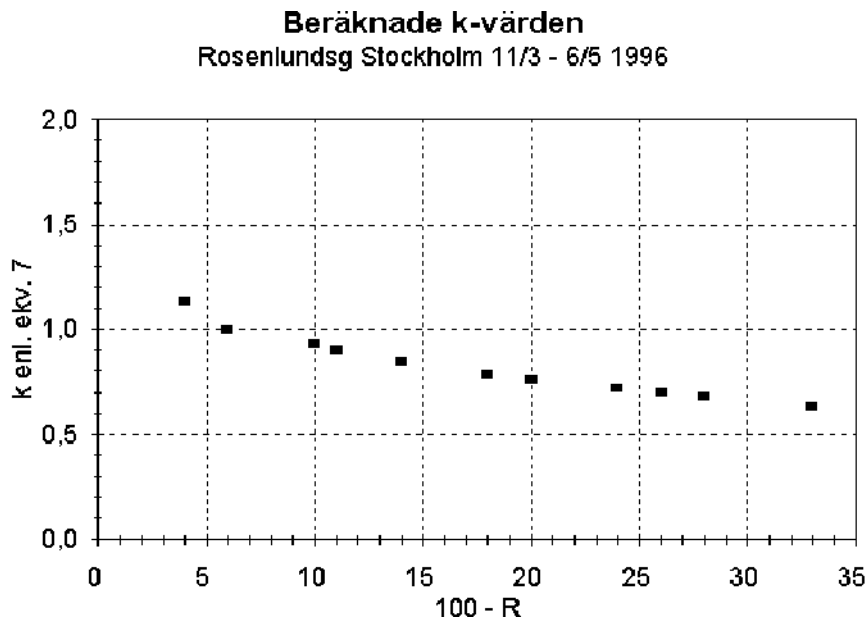
Både reflektions- och transmissionsmätningar ger ett mått på absorptionskoefficienten. Vid båda metoderna översätts absorptionsvärden med hjälp av kalibreringskurvor till masskoncentration svärtande material, s k sot. Om partiklarnas optiska egenskaper vore konstanta skulle förhållandet mellan absorption och masskoncentration approximativt vara linjärt, dvs

$$F = a/k \quad (7)$$

där

- F = luftens sotkoncentration, g/m³;
- a = absorptionskoefficienten, m⁻¹;
- k = specifika absorptionskoefficienten, m²/g.

För transmissionsmetoden finner man att 5 till 20 används som värde på specifika absorptionskoefficienten k (Heinzenberg, 1989; Petzold, 1997). I denna undersökning har vi använt $k = 9,67 \text{ m}^2/\text{g}$. En genomgång av de kalibreringskurvor som anges i OECD-metoden för olika instrument- och filterkombinationer visar att specifika absorptionskoefficienten k beror på vilken kombination av reflektometer och filter som använts, men för en viss kombination också på mängden stoft på filtret. Orsaken är att en del partiklar tränger in i filtret, och för att kompensera för den skenbara ändringen i absorptionskoefficienten används högre k -värden vid låga partikelhalter. Vid våra mätningar använde vi EEL reflektometer och Whatman No 1 filterpapper. Genom att gå in i kalibreringskurvan från OECD för de uppmätta reflektionerna (R ; %) och beräkna k med hjälp av ekvation 4 och 7 erhöles sambandet som visas i figur 4 nedan.



Figur 4. Specifika absorptionskoefficienten k (m^2/g) beräknad enligt ekvation 4 och 7 som funktion av den uppmätta reflektionen R (%).

I det aktuella mätområdet varierar således k mellan 0,63 och 1,13. De olika värdena på k innebär att reflektionsmetoden teoretiskt ger en sothalt som är en faktor 9 till 15 gånger högre än transmissionsmetoden beroende på vilket värde på k som använts. Observera att detta sätt att beräkna k förutsätter att inga andra faktorer påverkar förhållandet, dvs att ekvation 7 verkligen gäller. Med andra kombinationer av reflektometer och filter för reflektionsmätningarna och om andra värden på k för transmissionsmetoden används kan differensen bli en annan.

Edwards et al. (1983) har undersökt olika filtermedia och hur dessa påverkar förhållandet mellan $\ln(I_0/I)$ och $\ln(R_0/R)$ vid mätning med *Integrating plate*-metoden och EEL reflektometer. Teoretiskt är förhållandet

$$\ln(I_0/I) / \ln(R_0/R) = 0,5$$

(jfr ekvation 4 och 6). De fann en mycket god korrelation mellan metoderna ($R = 0,97$) men att kvoten varierade mellan 0,55 och 1,4 beroende på vilken filtertyp som användes. Det teoretiska förhållandet (0,5; jfr ovan), uppnåddes nästan för nucleporefilter (används i MISU-instrumentet), medan förhållandet 1,4 erhöles för Whatmanfilter (används i EEL-reflektometern). Detta innebär att Whatmanfilter har betydande inverkan på mätningarna. Troligtvis är orsaken att partiklar tränger relativt djupt in i filtret och därmed inte inverkar på mätningen, alternativt ändrar reflektionsegenskaperna hos filtret.

3.3 Oscillerande kropp (TEOM: Tapered Element Oscillating Microbalance)

Viktbestämning genom att mäta svängningsfrekvensen hos en oscillerande kropp är en icke-gravimetrisk metod för att bestämma massa. Metoden bygger på principen att en kropps svängningsfrekvens beror på massan. Det använda mätsystemet (TEOM från Rupprecht & Patashnick) består av en ihålig, avsmalnande kropp på vars smala ända ett utbytbar filter är fäst. Kroppen fås att oscillera med sin naturliga frekvens. Då provluft suges genom systemet avsätts partiklar på filtret. Detta medför att massan ökar, varvid den naturliga svängningsfrekvensen minskar enligt

$$m = k_0 (f_1^{-2} - f_0^{-2})$$

- där
- m = massan av partiklarna som avsatts på filtret;
 - k_0 = kalibreringskonstant, specifik för varje system;
 - f_0 = frekvensen före partikelavsättningen;
 - f_1 = frekvensen efter partikelavsättningen.

Mätsystemet omvandlar massa till frekvens, vilket är en parameter som lätt kan registreras. Provflödet genom filtret och partikelmassan på filtret registreras kontinuerligt. Från dessa mätvärden beräknas automatiskt medelvärdet av partikelhalten i provluften under under en förutbestämd tidsperiod, vanligen per timma.

Fördelen med metoden är att stofthalten registreras kontinuerligt och att hög tidsupplösning kan erhållas. Det som sätter gränsen är instrumentets upplösning.

En nackdel med metoden är svårigheten att göra en noggrann kalibrering. Visserligen finns testfilter att tillgå, men en kalibrering då en väl definierad partikelström sugts genom instrumentet är mycket omständlig.

3.4 Kolanalysator (ACPM: Ambient Carbon Particulate Monitor)

Bestämning av koncentrationen av kolhalten i partiklar i omgivningsluften har ökat i betydelse i och med att ny forskning har visat på ett möjligt samband mellan partikelhalt och hälsoeffekter. De små partiklar som bildas vid förbränningsprocesser har tilldragit sig särskilt intresse härvidlag.

Det i denna undersökning använda instrumentet (Series 5400 Ambient Carbon Particulate Monitor från Rupprecht & Patashnick) är ett instrument som automatiskt bestämmer medelvärdet av organiskt och elementärt kol under provtagningstiden. Mätprincipen är termisk omvandling av kolinnehållet till CO₂. Instrumentutslaget då provet upphettas till 350 °C är ett mått på mängden organiskt bundet kol. Genom att därefter i ett andra steg upphetta återstoden av provet till 700 °C fås ett mått på mängden elementärt kol i provet.

Instrumentets mätcykel omfattar två faser: insamling och analys. Instrumentet samlar in prov under en förutbestämd tid, varefter mängden kol i provet analyseras. Instrumentet innehåller två likadana uppsättningar provtagare och ugnar vilket gör att medan prov insamlas med den första provtagningsenheten analyseras, sker insamling med den andra provtagningsenheten. På så sätt samlas prov in kontinuerligt även om själva analyserna sker med bestämda tidsintervall.

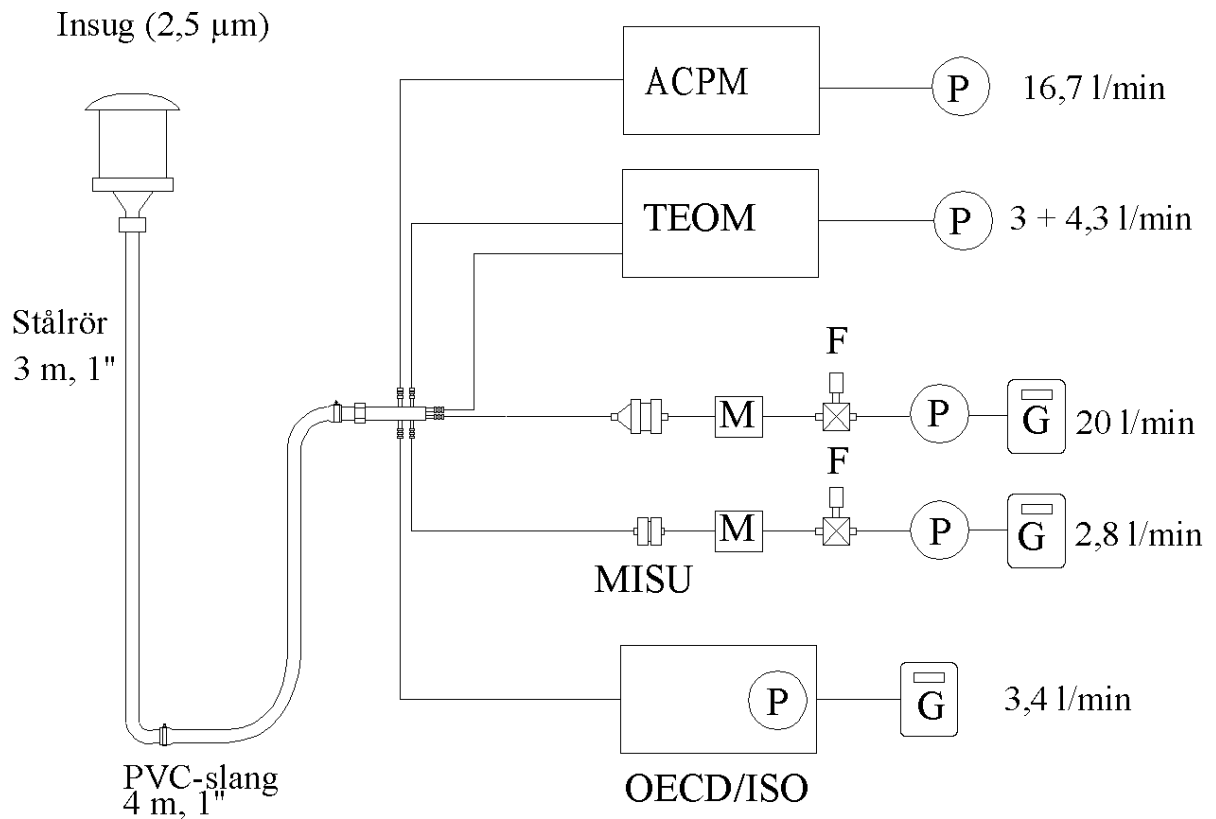
Kalibreringen av instrumentet sker genom att tillföra koldioxidgas med känd koncentration. Svagheten med systemet är att man inte säkert kan säga om allt kol verkligen har oxiderats till koldioxid.

4. Fältmätningar

Syftet med mätningarna var att försöka ge svar på följande: Är de sotmätningar som gjorts under ca 40 år i svenska tätorter och utvärderats med hjälp av de ursprungliga kalibreringskurvorna för standardsot enligt OECD korrekta och speglar de verkligen faktiska förändringar av sotkoncentrationen i utomhusluften? För att få ett så brett jämförelsematerial som möjligt användes flera olika analysmetoder samtidigt. Svärtade partiklar bestämdes både med reflektions- och transmissionsmetoden, mängden organiskt kol och sot analyserades med ACPM och totala partikelhalten i luften bestämdes med två stycken TEOM-utrustningar med PM_{10} - resp $PM_{2,5}$ -insug. Med hjälp av erhållna mätresultat bör det vara möjligt att se om de använda kalibreringskurvorna för reflektionsmetoden speglar nuvarande förhållanden, även om en sådan här fältkampanj endast kan betraktas som ett stickprov.

Vid fältmätningarna kopplades utrustningen samman enligt figur 5. Via ett $PM_{2,5}$ -insug leddes provluften till de olika instrumenten/provtagarna. I provtagningsuppställningen fanns plats för ytterligare en filtermetod, vilken dock inte kom till användning vid denna fältkampanj. I figur 5 anges också provgasflödet genom de olika utrustningarna.

Mätningarna utfördes på taket till Miljöförvaltningens lokaler på Rosenlundsgatan i Stockholm. Mätningarna pågick under tiden 28 februari till 5 maj 1996 och skedde i samverkan med Slb (Stockholms Luft- och Bulleranalys).



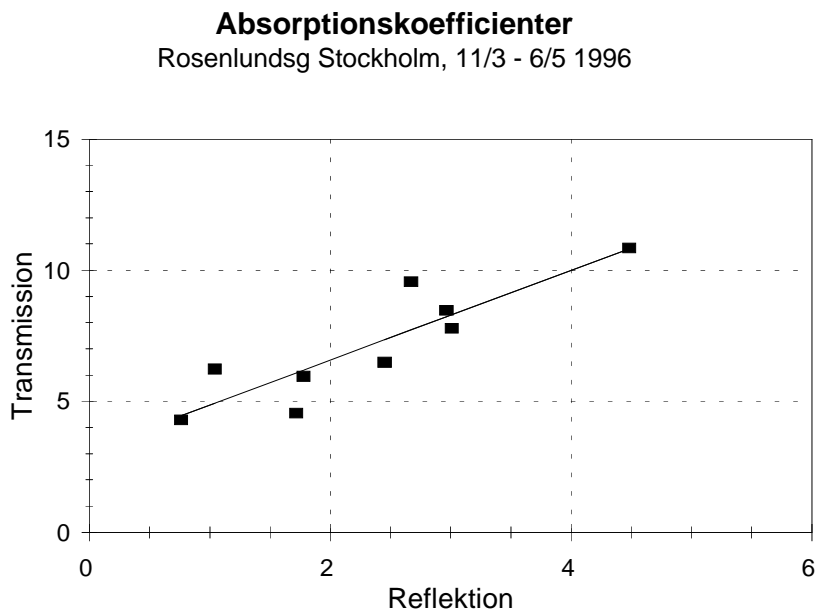
ACPM	= Ambient Carbon Particulate Monitor ("kolanalysator")
F	= Flödeskontroll (ventil)
G	= Gasur
M	= Massflödesmätare
MISU	= Transmissionsmetod enligt MISU
OECD/ISO	= Reflektometrisk metod enligt OECD och ISO
P	= Pump
TEOM	= Tapered Element Oscillating Microbalance

Figur 5. Schematisk bild av uppställningen vid fältmätningarna.

5. Resultat

5.1 Sotmätningar och jämförelser med andra metoder

I figur 6 nedan jämförs de absorptionsvärden som beräknats från samtidiga transmissions- och reflektionsmätningar. Transmissionen är beräknad enligt ekvation 6 och reflektionen enligt ekvation 4. För "godkänt" värde skall standardens krav (SS-ISO 9835) vara uppfyllt, dvs $R \leq 95 \%$.



Figur 6. Absorptionskoefficienter ($\text{m}^{-1} \cdot 10^6$) bestämda med transmissionsmetoden som funktion av samtidiga bestämningar med reflektionsmetoden.

Ekvationen för den räta linjen i figur 6 blir om linjär regression används

$$a_T = (3,1 \pm 1,1) \cdot 10^6 + (1,71 \pm 0,34) \cdot a_R$$

$$n = 9; r^2 = 0,78; r = 0,88$$

a_T = Absorptionskoefficienter (m^{-1}) bestämda med transmissionsmetoden (ekv. 8).

a_R = Absorptionskoefficienter (m^{-1}) bestämda med reflektionsmetoden (ekv. 4).

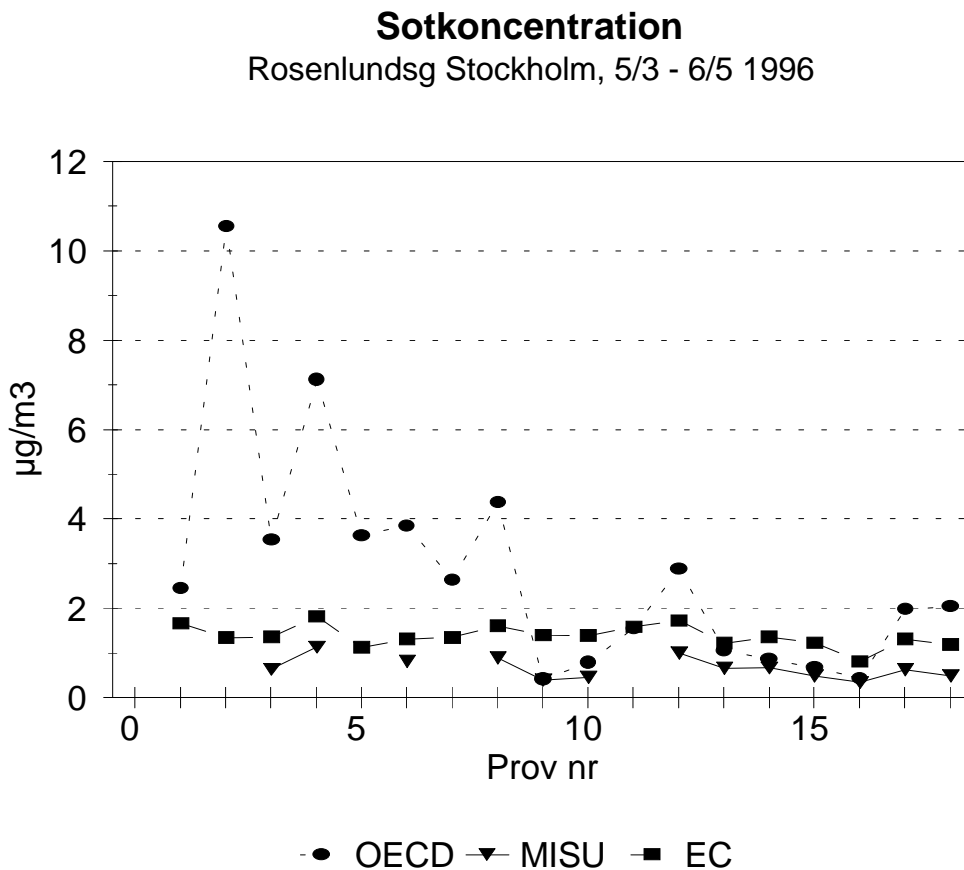
Om en "ideal" situation hade rått skulle teoretiskt $a_T = a_R$. Enligt mätvärdena i figur 6 blir i detta fall $a_T = (1,71 \pm 0,34) \cdot a_R$. Detta betyder att absorptionskoefficienten beräknad med transmissionsmetoden är ca 1,5 - 2 gånger högre än med reflektionsmetoden. Ed-

wards et al. (1983) fick vid sina mätningar 2,8 gånger högre med motsvarande utrustning (filter och reflektometer).

En trolig förklaring till att den räta linjen inte går genom origo är att de minsta partiklarna tränger djupt in i filterpapperet och inte kommer att synas vid reflektionsmätningen. Denna filtereffekt är troligen även orsaken till att a_R är mindre än a_T .

Sammanfattningsvis kan framhållas att absorptionskoefficienten kan uppskattas med reflektionsmetoden förutsatt att korrekt filterkorrektur används. Emellertid är filtereffekten troligtvis beroende av partikelstorleksfördelningen, vilket återspeglas i variationerna i förhållandena mellan reflektions- och transmissionsmetoderna.

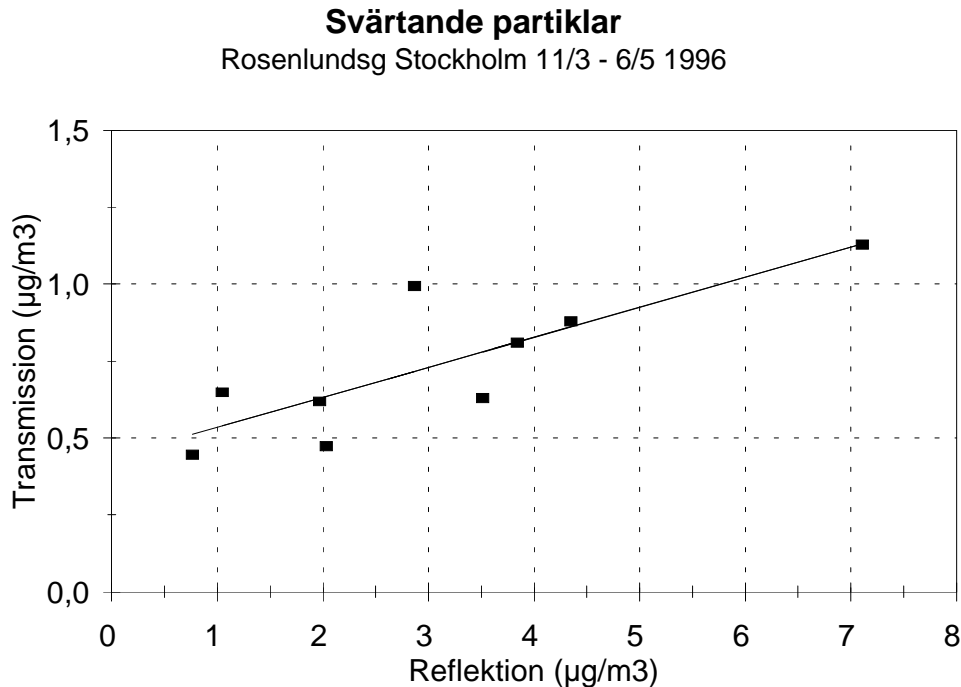
I figur 7 nedan visas tidsserier för sotkoncentrationen bestämd med kolanalysator ACPM (elementärt kol), transmissionsmetoden (MISU) och reflektionsmetoden (OECD/ISO). Provtagningstiden för ett prov med reflektionsmetoden varierar mellan 2 och 6 dygn. Den långa provtagningstiden beror på att stofthalterna var så låga att för att insamla en analyserbar mängd sot på filtren behövdes dessa provtagningstider. Övriga metoder använde kortare provtagningstider; för transmissionsmetoden 1 till 3 dygn (den längre tiden över veckoslut) och för elementärt kol med ACPM två timmar. För att få jämförbara tidsperioder beräknades medelvärden för reflektionsmetodens mätperioder.



Figur 7. Jämförelse mellan sotvärden ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) erhållna med transmissionsmetoden (MISU), reflektionsmetoden (OECD/ISO) och kolanalysatorn ACPM (EC = elementärt kol).

Under första halvan av mätperioden (prov 1 - 8, motsvarande 5 mars - 9 april) är sotvärdena bestämda med reflektionsmetoden väsentligt högre i förhållande till övriga metoder än vad som är fallet under den efterföljande perioden. Vi har inte funnit någon rationell förklaring till detta, men det bör observeras att dessa prover låg nära eller under detektionsgränsen ($R = 0,95$).

I figur 8 nedan har de erhållna absorptionsvärdena från reflektions- och transmissionsmetoden räknats om till mängd svärtande partiklar ("sot") enligt ekvation 7.



Figur 8. Mängden svärtande partiklar ("sot"; g/m^3) vid samtidiga bestämningar med transmissionsmetoden och reflektionsmetoden.

$$T = (0,44 \pm 0,14) + (0,098 \pm 0,025) \cdot R$$

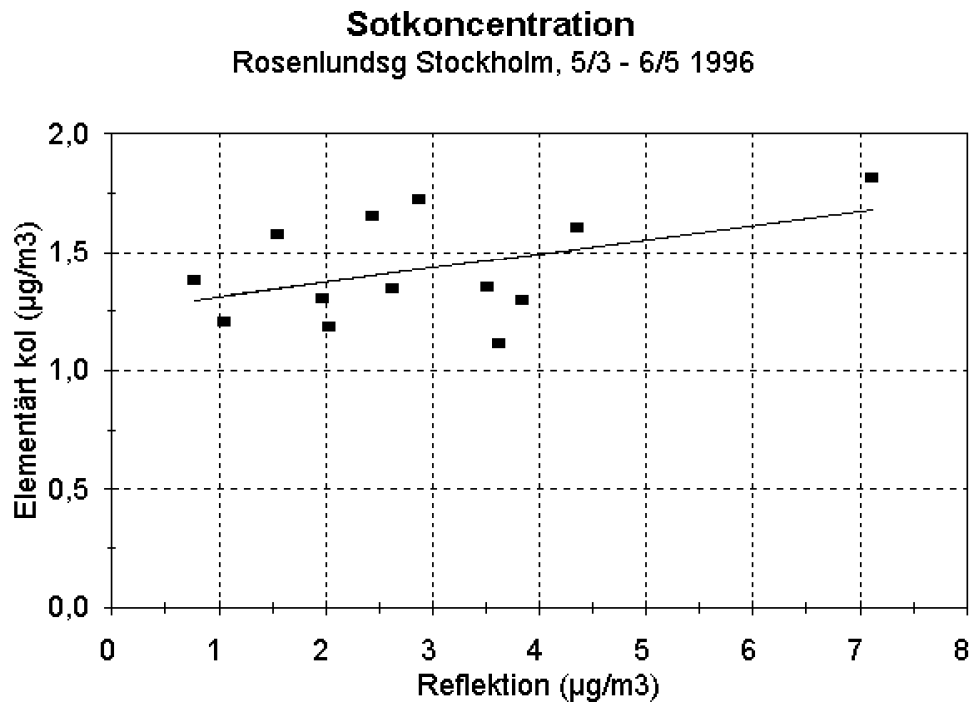
$$n = 9; r^2 = 0,67; r = 0,82$$

T = mängden svärtande partiklar (g/m^3) bestämd med transmissionsmetoden och beräknad från ekvation 7 ($k = 9,67$).

R = mängden svärtande partiklar (g/m^3) bestämd med reflektionsmetoden och beräknad från ekvation 7. k -värden erhålls ur standardkurva enligt OECD (jfr figur 4). k varierar mellan 0,63 och 1,15, medelvärde = 0,84. Detta sätt inbegriper automatiskt filtereffekten.

Enligt värdena i figur 8 ger OECD-metoden ca 10 gånger högre sotvärden än transmissionsmetoden (MISU), vilket stämmer väl överens med den funna skillnaden i specifik absorptionskoefficient.

I figur 9 nedan jämförs sotkoncentrationer erhållna med kolanalysatorn ACPM och reflektionsmetoden (ISO/OECD).



Figur 9. Sotkoncentrationen (g/m³) bestämd med kolanalysator (ACPM) som funktion av samtida bestämningar med reflektionsmetoden.

Korrelationen mellan mätmetoderna är dålig. Linjär regression ger:

$$EC = (1,25 \pm 0,21) + (0,060 \pm 0,036) \cdot X$$

$$n = 13; r^2 = 0,20; r = 0,45$$

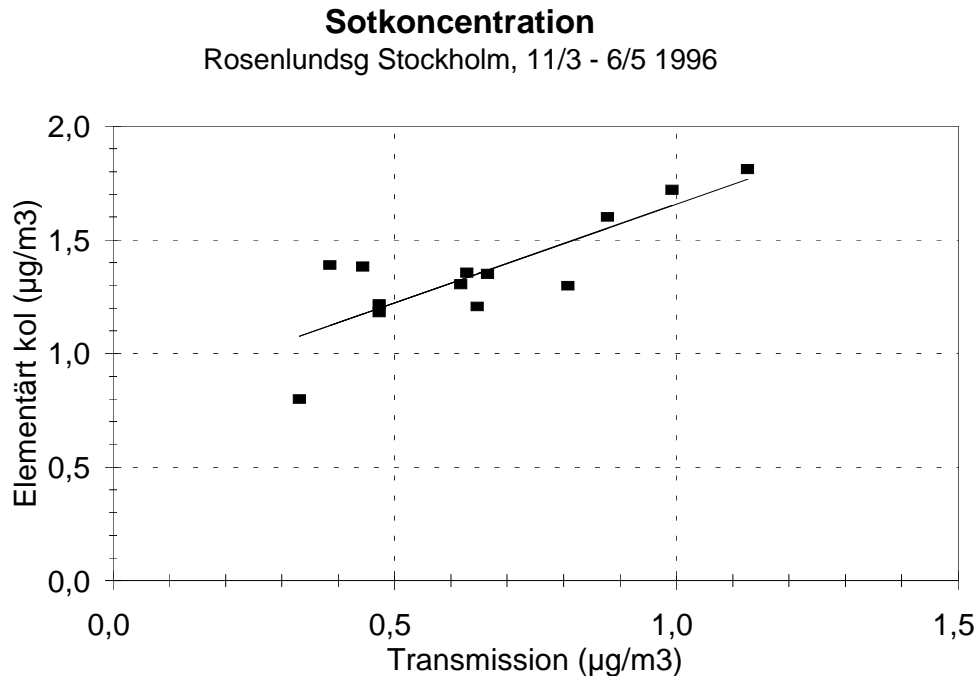
EC = elementärt kol ("sot") (g/m³) bestämt med kolanalysator ACPM.

X = sotkoncentrationen (g/m³) bestämd med reflektionsmetoden (ekv. 4 och 7).

Approximativt ger reflektionsmetoden 10 - 20 gånger högre värden än kolanalysatorn ACPM, men antalet mätpunkter och spridningen gör att detta värde är mycket osäkert. Edwards et al. (1983) och Larssen och Heintzenberg fann vid sina undersökningar en faktor 8 respektive 5 gånger högre vid reflektionsmätningar.

Det höga värdet för skärningen av y-axeln beror sannolikt på att en lägre temperatur (275 i stället för 350 °C) användes vid avdrivningen av den organiska kolfraktionen och att en del av det organiska kolet därmed blev analyserat som elementärt kol.

I figur 10 nedan jämförs sotkoncentrationer erhållna med kolanalysatorn ACPM och transmissionsmetoden (MISU).



Figur 10. Sotkoncentrationen (g/m^3) bestämd med kolanalysator (ACPM) som funktion av samtida bestämmingar med transmissionsmetoden.

$$EC = (0,786 \pm 0,153) + (0,871 \pm 0,183) \cdot X$$

$$n = 11; r^2 = 0,67; r = 0,82$$

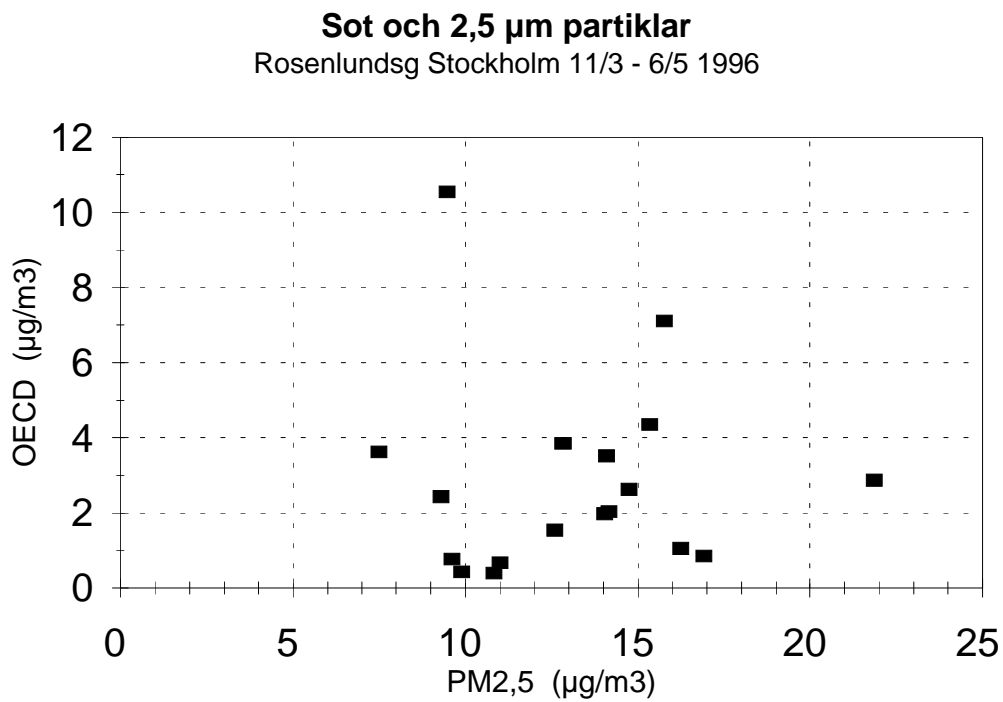
EC = elementärt kol ("sot") (g/m^3) bestämt med kolanalysator ACPM.

X = sotkoncentrationen (g/m^3) bestämd med transmissionsmetoden (ekv. 6 + 7).

Överensstämmelsen mellan sotkoncentrationen erhållna med de två metoderna är relativt bra. Kolanalysatorn ger ca 1,0 - 1,5 gånger lägre värden än transmissionsmetoden. För det höga "noll-värdet" med kolanalysatorn är förklaringen samma som för figur 9.

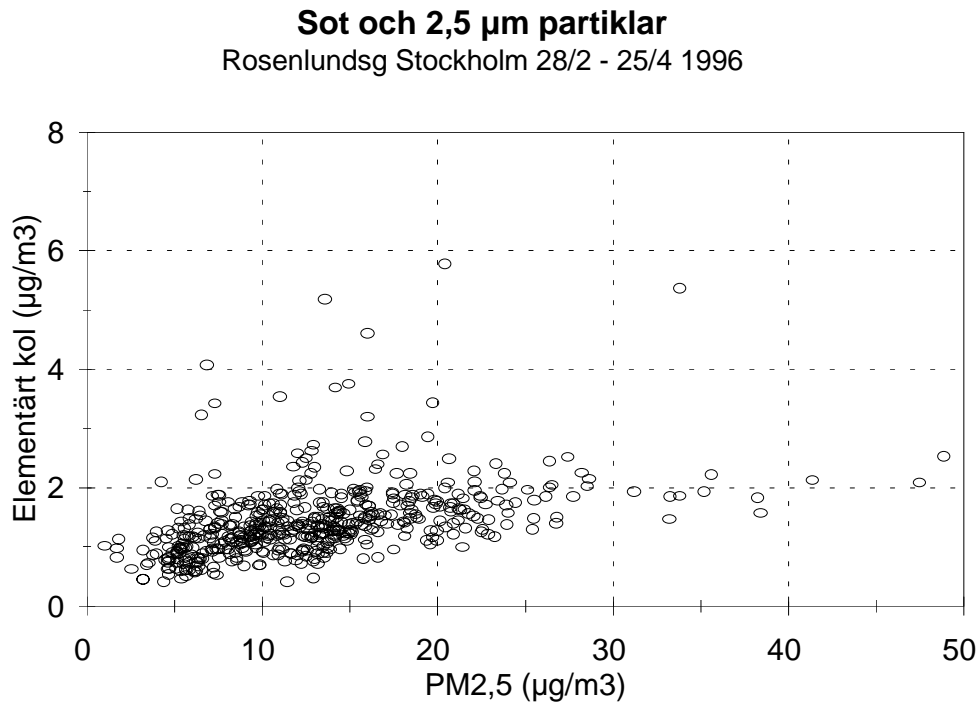
5.2 Jämförelse mellan sot och massmätningar

I figur 11 jämförs uppmätt sotkoncentration med partikelhalten ($PM_{2,5}$). Någon högre grad av korrelationen föreligger inte.



Figur 11. Sotkoncentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) bestämd med reflektionsmetoden (OECD) som funktion av totala partikelhalten (cut off 2,5 μm , dvs $PM_{2,5}$).

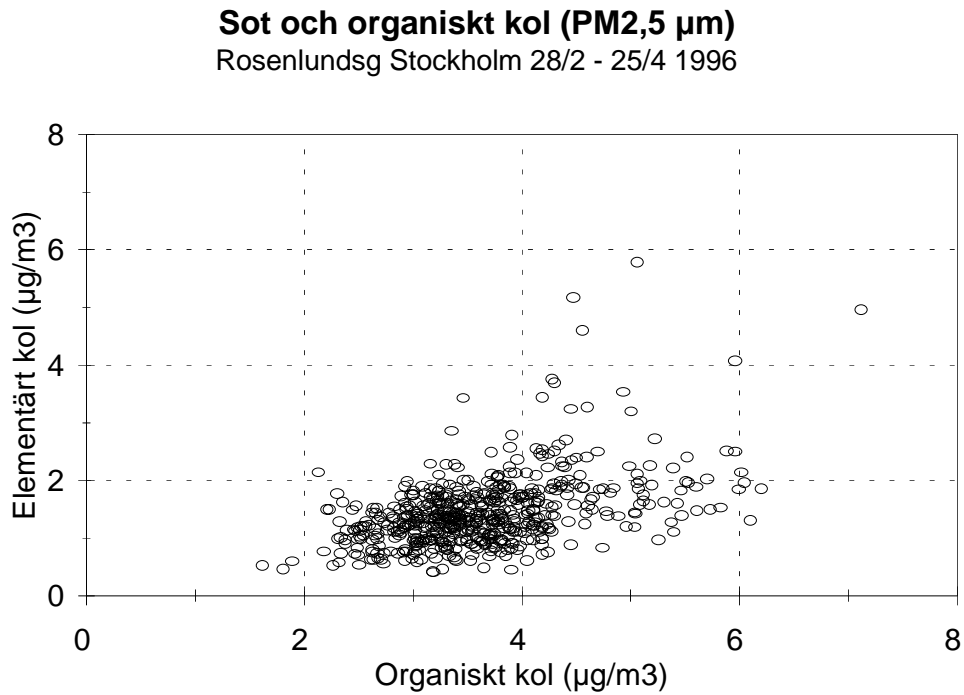
I figur 12 nedan visas förhållandet mellan mängden elementärt kol och totala partikelhalten ($PM_{2,5}$). Ett visst samband verkar föreligga vid partikelhalter $< ca 30 \text{ g/m}^3$. De angivna mätvärdena i figuren är medelvärdet för två timmars provtagning.



Figur 12. Sotkoncentrationen (g/m^3) bestämd som elementärt kol (ACPM) som funktion av totala partikelhalten (cut off 2,5 μm , dvs $PM_{2,5}$).

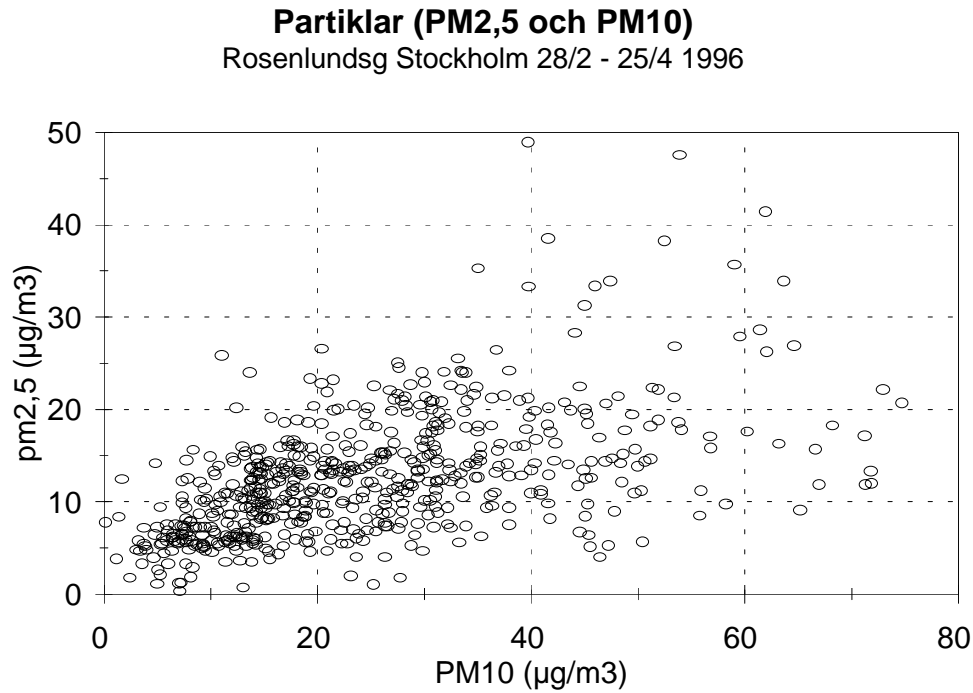
Av figuren framgår att i medeltal ca 5% av massan av fina partiklar utgöres av sot, vilket stämmer väl med tidigare undersökningar av urban miljö (Heintzenberg, 1989).

I figur 13 visas sambandet mellan elementärt kol (EC) och organiskt kol (OC) bestämt med kolanalysatorn ACPM. Medelvärden för två timmars provtagning. Av figuren framgår att OC i genomsnitt är ca två gånger så stort som EC, men spridningen är avsevärd.



Figur 13. Sotkoncentrationen (g/m³) bestämd som elementärt kol (ACPM) som funktion av halten (g/m³) organiskt kol (ACPM).

I figur 14 nedan jämförs totala partikelhalterna bestämda med TEOM-instrument och med insug för $PM_{2,5}$ och PM_{10} . Medelvärden för en timmes mätning. Förhållandet mellan PM_{10} och $PM_{2,5}$ är approximativt 2:1, vilket stämmer med tumregeln att grova partiklar och fina partiklar uppvisar ungefär lika stor massa (jfr figur 2). Spridning är emellertid avsevärd.

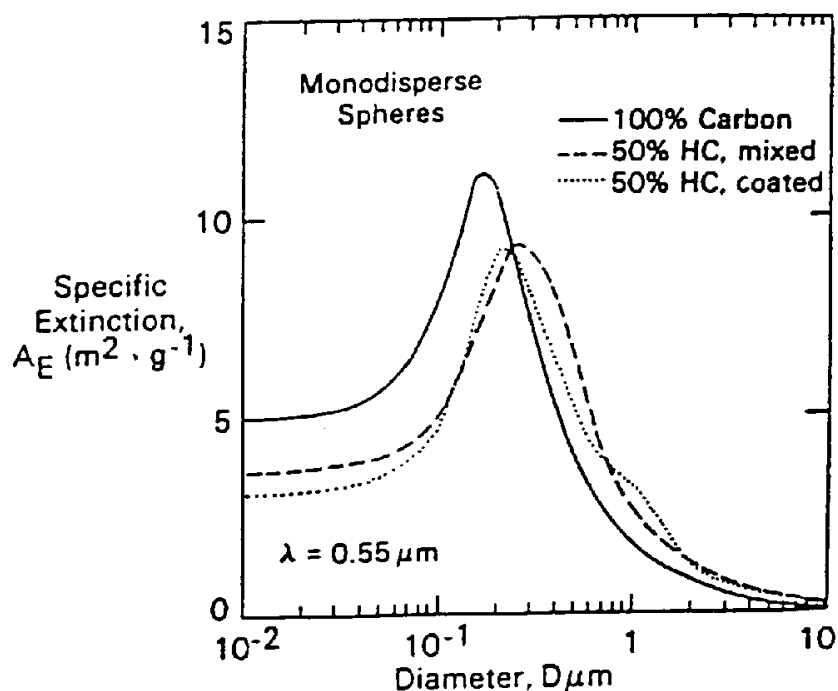


Figur 14. Koncentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) av partiklar insamlade med $PM_{2,5}$ -insug och PM_{10} -insug .

6. Diskussion och slutsatser

Då OECD-metoden togs fram var förhållandena när det gäller partikelhalt, partiklarnas storleksfördelning och mängd sot i luften i städerna helt annorlunda än i dag. Så t ex har totala mängden partiklar drastiskt minskats men också källorna till de svärtande partiklarna har ändrats. Numera kommer huvuddelen av sotpartiklarna från mobila källor (bilar, bussar) mot tidigare från uppvärmning. Ändringen i ursprung och bättre rening vid förbränning (stora värmeverk med stoftrening dominerar nu) har medfört att partiklarnas storleksfördelning har blivit en annan. Detta har i sin tur medfört att det "standardsot" som togs fram av OECD inte längre är representativt för de sotpartiklar som finns i t ex Stockholms luft. Vår och andras undersökningar visar klart att OECD-metoden ger ett för högt värde med en faktor 5 - 8 gånger.

Om man betraktar en tidsserie för sotmätningar för en svensk storstad framgår det att en markant förbättring av luftkvaliteten har skett sedan 60-talet (jfr figur 1). Men egentligen är förbättringen ännu större än vad de uppmätta sotvärdena visar. Resultaten från våra mätningar indikerar att de framräknade absorptionskoefficienterna från reflektionsmetoden (OECD) stämmer relativt väl med data från transmissionsmätningar. Men när reflektionsvärdena översätts till koncentrationsvärden (g/m^3) med hjälp av de givna standardkurvorna, blir det en stor skillnad jämfört med om masskoncentration i stället hade bestämts genom transmissionsmätningar eller såsom elementärt kol med kolanalysator. Varför det förhåller sig på detta sätt kan figur 15 nedan ge en antydning om.



Figur 15. Specifika absorptionskoefficienten av sfäriska partiklar som funktion av partikeldiametern, beräknad vid våglängden $\lambda = 0,55 \mu\text{m}$ med Mie-teorin. Kurvor för tre olika sorters partiklar visas: elementärt kol, homogen blandning av elementärt kol och organiskt kol samt partikel med kärna av elementärt kol täckt med organiskt kol (Roessler et al.)

I figur 15 är den specifika absorptionskoefficienten teoretiskt beräknad enligt Mie-teorin. Det framgår att absorptionskoefficienten är starkt beroende av partikelstorleken. Om den genomsnittliga partikeldiametern var t ex $2 \mu\text{m}$ då OECDs standardkurvor togs fram men i dag har minskat till ca $0,2 \mu\text{m}$, så får man ett mätvärde som är 5 - 10 gånger för högt. Detta stämmer väl med vad vi har observerat vid mätningarna vid Rosenlundsgatan i Stockholm.

En förändring av storleksfördelningen påverkar även filtereffekten eftersom inträngningsdjupet i filtret är beroende av partikelstorleksfördelningen. Eftersom vi inte funnit några uppgifter om partikelstorleksfördelningar eller specifik absorptionskoefficient hos standard-soten går det inte att klart utreda till vilken del de olika effekterna (filtereffekt och specifika absorptionskoefficienten) har påverkat sambandet mellan sotmassa och absorptionskoefficient.

Eftersom förhållandet mellan reflektionen och den gravimetriska sotkoncentrationen kan variera från plats till plats men också med tiden på en viss plats, är det klart att inget meningsfullt allmängiltigt förhållande kan härledas. Användandet av gravimetriska enheter har dessutom lett till avsevärd sammanblandning av resultat från sotmätningar och resultatet från gravimetriska mätningar, vilka mäter massan av svävande partikulärt material i en viss volym luft. Ett sotindex är däremot ett mått på smutsigheten/svärtningsförmågan hos atmosfären. Absorptionskoefficienten i sig själv är ett bra sotindex, förutsatt att korrekt filterkorrektur används. Omvandling av absorptionskoefficienten till vad som av tradition är känt som "sotindex" eller "sotkoncentration" är operationer som utförs med hjälp av referenstabeller eller referenskurvor. Därför är det viktigt att dessa referenser stämmer med de faktiska förhållandena. Av våra och andras mätningar framgår klart att användandet av en "generell" referenstabell baserad på mätningar på en sotstandard i början på sextioalet **inte** fyller detta krav.

Slutsatser

De genomförda mätningarna indikerar tydligt att de referenskurvor som togs fram av OECD för att omvandla reflektionsvärden till masskoncentration ger för höga sotvärden i dag. En mer korrekt kalibreringskurva är svår att ta fram eftersom mätresultatet är så beroende av partiklarnas storleksfördelning och sammansättning. De erhållna mätresultaten är inte tillräckligt omfattande för att ge något klart svar på hur stor avvikelser är från "referenssotet", men referensvärdet verkar ligga någonstans mellan 5 - 10 gånger för högt, vilket stämmer väl överens med andra studier.

Omräkning av reflektion till absorptionskoefficient enligt ekvation 4 ger relativt god överensstämmelse med transmissionsmätningar, men det är viktigt att korrekt filterkorrektions utnyttjas. Tyvärr är även denna korrektion beroende av partikelstorleksfördelningen.

7. Referenser

Edwards, J.D. et al., 1983. Particulate air pollutants: A comparison of British "smoke" with optical absorption coefficient and elemental carbon concentration. *Atmospheric Environment*, Vol. 17, pp. 2337-2341.

Hansson, H.-C. and B. Svenningsson, 1993. Aerosols and clouds. Proceedings of the Sixth European Symposium on Physico-Chemical behaviour of atmospheric pollutants. Varese, 1993, EUR 15609/1, ISBN 92-826-7922-5.

Heintzenberg J., 1989. Fine particles in the global troposphere, a review. *Tellus* 41B, 149-160

Heyder J. et al., 1986. Deposition of particles in the human respiratory tract in the size range 0.005-15 μ m. *J. Aerosol Sci.*, Vol 17, pp. 811-825.

Larssen, S. and J Heintzenberg. Personal communication. Publikation på väg.

OECD:1964. Methods of measuring air pollution.

Petzold A., C. Kopp and R. Niessen, 1997. The dependence of the specific attenuation cross-section on black carbon mass fraction and particle size. *Atmospheric Environment*, Vol. 31, pp. 661-672.

Roessler, Faxvog, Stevenson. In "Particulate Carbon", edited by Sieglä and Wolff

SS-ISO 9835:1995. Utomhusluft – Bestämning av sotindex.

Svenningsson B., H.-C. Hansson, A. Wiedensohler, K. Noone, J.A. Ogren, A. Hallberg and R. Colvile, 1994. Hygroscopic growth of aerosol particles and its influence on nucleation scavenging in cloud: Experimental results from Kleiner Feldberg. *Journal of Atmospheric Environment*, Vol 19, pp. 129-152.



INSTITUTET FÖR TILLÄMPAD MILJÖFORSKNING VID STOCKHOLMS UNIVERSITET

106 91 STOCKHOLM

Telefon 08 - 674 70 00 vx - Fax 08 - 28 78 29



LUFTLABORATORIET

LABORATORIET FÖR AKVATISK MILJÖKEMI

LABORATORIET FÖR ANALYTISK MILJÖKEMI

LABORATORIET FÖR AKVATISK EKOTOXIKOLOGI