



rapport

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

Jämförelse mellan de två
vanligaste metoderna att mäta
 PM_{10} i Sverige

Martin Ferm, IVL Hans-Christen Hansson, ITM

B1527

Maj 2003



Organisation/Organization 1) IVL Svenska Miljöinstitutet AB 2) ITM, Stockholms Universitet	RAPPORTSAMMANFATTNING Report Summary
Adress/address 1) Martin Ferm, IVL, Box 47086, 402 58 Göteborg 2) Hans-Christen Hansson, ITM, 106 91 Stockholm	Projekttitel/Project title
Telefonnr/Telephone 1) 031-725 62 24 , 2) 08-674 7290	Anslagsgivare för projektet/ Project sponsor Vägverket
Rapportförfattare/author Martin Ferm Hans-Christen Hansson	
Rapportens titel och undertitel/Title and subtitle of the report Jämförelse mellan de två vanligaste metoderna att mäta PM ₁₀ i Sverige	
Sammanfattning/Summary De två vanligaste metoderna för att mäta PM ₁₀ -halter i Sverige, nämligen IVLs filtermetod samt TEOM-instrument (av standard typ) har jämförts i Stockholm samt en bakgrundsstation söder om Stockholm (Aspvreten). Liknande jämförelser har även gjorts i Norge. De bägge metoderna korrelerar väl vid enstaka mättillfällen. Om halten från TEOM-instrumentet plottas som funktion av filtermetoden så ger punkternas linjära regressionslinje en mätbar positiv skärning med y-axeln (ca 3 µg m ⁻³) och en lutning av ca 0.8. Skärningen är orsakad av en inbyggd korrektionsekvation i instrumentet (PM ₁₀ = uppmätt värde x 1.03 +3 µg m ⁻³). Om denna korrektion inte används och det uppmätta värdet från TEOM-instrumentet multipliceras med en faktor 1.3 så erhålls bästa överensstämmelsen mellan de bägge instrumenten i de mätningar som presenteras här.	
Nyckelord samt ev. anknytning till geografiskt område eller näringsgren /Keywords PM ₁₀ , Stockholm, Aspvreten, TEOM, korrektionsfaktor	
Bibliografiska uppgifter/Bibliographic data IVL Rapport/report B1527	
Rapporten beställs via /The report can be ordered via IVL, Box 210 60, 100 31 Stockholm, fax: 08-598 563 90, e-post: publicationservice@ivl.se eller via www.ivl.se/rapporter .	

Förord

PM₁₀ mäts idag huvudsakligen med två metoder i Sverige. Den ena (IVLs filtermetod) ger dygnsmedelvärden och är anpassad till EUs referensmetod. Den används på ett stort antal platser i urban miljö. Den andra metoden (TEOM-instrument) har en högre tidsupplösning (vanligtvis 1 timme) men är inte anpassad till EUs direktiv eftersom partiklarna torkas i samband med vägningen. Den används bl.a. på bakgrundsstationer. Det finns ett behov av att kunna använda bakgrundsmätningar utförda med TEOM-instrumentet för att se hur stor del av PM₁₀-halterna i en tätort som är orsakade av den regionala bakgrunden. Den regionala bakgrunden är sannolikt mycket stor i Sverige. Det finns även ett behov av att kunna räkna om resultat från TEOM-instrumentet till halter som är kompatibla med EUs direktiv. IVL sökte därför medel från Vägverket. Ansökan beviljades och IVL har tillsammans med ITM och SLB genomfört jämförelser i bakgrundsluft respektive stadsluft. Resultaten från jämförelsen presenteras tillsammans med resultat från en liknande undersökning utförd av NILU i Norge i denna rapport.

Innehållsförteckning

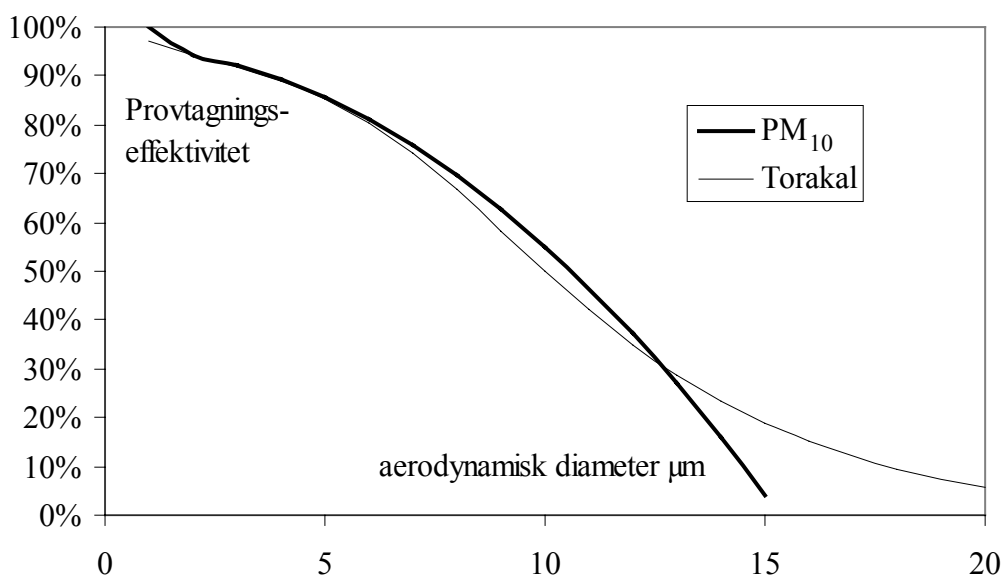
Förord.....	1
Sammanfattning.....	3
1 Inledning.....	4
2 De två vanligaste instrumenten för att mäta PM_{10} i Sverige	5
2.1 IVLs provtagare (dygnsmedelvärden)	6
2.2 TEOM (timmedelvärden).....	6
3 Provtagningsartefakter.....	6
4 Jämförelse mellan TEOM och filtermetod i andra studier	8
5 Jämförelse mellan IVLs provtagare och TEOM i Sverige	9
6 Jämförelse mellan IVLs provtagare och TEOM i Norge	11
7 Resultat	12
8 Diskussion och slutsatser.....	16
9 Rekommendationer.....	17
10 Tack	18
11 Litteratur	18

Sammanfattning

De två vanligaste metoderna för att mäta PM₁₀-halter i Sverige, nämligen IVLs filtermetod samt TEOM-instrument (av standard typ) har jämförts i Stockholm samt en bakgrundsstation söder om Stockholm (Aspvreten). Liknande jämförelser har även gjorts i Norge. De bägge metoderna korrelerar väl vid enstaka mättillfällen. Om halten från TEOM-instrumentet plottas som funktion av filtermetoden så ger punkternas linjära regressionslinje en mätbar positiv skärning med y-axeln (ca 3 µg m⁻³) och en lutning av ca 0.8. Skärningen är orsakad av en inbyggd korrektionsekvation i instrumentet (PM₁₀ = uppmätt värde x 1.03 + 3 µg m⁻³). Om denna korrektion inte används och det uppmätta värdet från TEOM-instrumentet multipliceras med en faktor 1.3 så erhålls bästa överensstämmelsen mellan de bägge instrumenten i de mätningar som presenteras här.

1 Inledning

PM₁₀ är beteckningen på en viss fraktion av de luftburna partiklarna. Fraktionen ska efterlikna den fraktion som passerar förbi luftstrupen (torakala fraktionen) vid inandning. Denna torakala fraktion partiklar bestäms bl.a. av hur fort man andas och om man andas genom munnen eller näsan. Det har gjorts många undersökningar kring hur dessa och andra faktorer påverkar partikelfractionen. Utgående från dessa har begreppet PM₁₀ definierats som en kurva av provtagnings effektivitet som funktion av aerodynamisk diameter (US Federal Register 1997), se Figur 1. Endast en del av partiklarna som passerar luftstrupen deponeras i lungorna. Aerodynamisk diameter är en form och densitetsoberoende diameter eftersom den bygger på partiklarnas fallhastighet. Diametern hänförs till en sfärisk partikel av densiteten 1000 kg m⁻³ som har samma fallhastighet i luft som partikeln i fråga.



Figur 1. Definition av provtagnings effektivitet som funktion av aerodynamisk diameter för PM₁₀ samt den andel av partiklarna som når längre ned än struphuvudet vid inandning (den torakala fraktionen).

Flera undersökningar har visat på klara samband mellan PM₁₀-halten och överdödlighet. Mindre partiklar är sannolikt ännu farligare för hälsan, men det tillgängliga mätmaterialet har varit störst för PM₁₀ (WHO 2003).

EU har därför infört ett direktiv som reglerar högsta tillåtna halt av PM₁₀ i EU-länderna (EU 1999). EU-direktivet för PM₁₀ säger att årsmedelvärdet ska vara mindre än 40 µg/m³ och att dygnsmedelvärden över 50 µg/m³ inte får överskridas mer än 35 dygn/år. Detta direktiv ska vara uppfyllt 31/12 2004.

Svenska regeringens förordning om miljökvalitetsnormer för luft (MKN) trädde i kraft den 1 januari 1999. Förordningen uppdaterades i juni 2001 (SFS 2001:527) till att förutom förekomst och halt av NO₂, SO₂ och bly (Pb) även inbegripa partiklar (PM₁₀). Till skillnad från gränsvärden, som baseras på vinterhalvår, baseras MKN på helår. Förordningen slår fast att varje kommun ska kontrollera att miljökvalitetsnormerna uppfylls inom kommunen. Detta innebär ett krav på kommunerna att, i förekommande fall, vidta åtgärder under mellantiden fram till 31 december 2005 för NO₂, SO₂ och Pb samt 31 december 2004 för PM₁₀ för att uppfylla MKN.

2 De två vanligaste instrumenten för att mäta PM₁₀ i Sverige

Det finns ett flertal kommersiella instrument och instrument utvecklade på olika forskningslaboratorier som används för att mäta PM₁₀. Det har tyvärr visat sig att en del inte ger kompatibla resultat mot de referensinstrument som anges i direktivet (KleinfILTERgerät, Andersen och WRAC). En av svårigheterna är att samla in större partiklar vid höga vindhastigheter. En annan är att samla in PM₁₀-fraktionen utan att dess massa påverkas. Den första svårigheten kan man avhjälpa genom att använda ett mycket stort luftintag och därmed ett mycket högt luftflöde. Man har konstruerat ett instrument med en diameter av 60 cm i insuget som använder ett flöde av 39 m³ per minut. Instrumentet kallas WRAC (Wide Range Aerosol Classifier) och är så stort att det i de flesta fall inte kan användas för praktiska mätningar (Burton och Lundgren 1987 och Holländer m.fl. 1989). Det kan dock användas för att testa andra instrument. Ett annat problem är att partikelmassan ändras under provtagningen p.g.a. upptag av gaser som t.ex. vatten och förlust av volatila komponenter. Man har dock bestämt sig för att instrument som är kompatibla med en filterprovtagare som placerats i en WRAC ska användas för att utföra mätningarna inom EU. Det är sedan upp till instrumenttillverkaren att visa att så är fallet. Man behöver dock inte använda en WRAC för att visa kompatibiliteten. Från interkalibreringar utförda i samband med uttestningen av standarden för PM₁₀ har två provtagningsinstrument utvalts som referensinstrument. Ett behändigt instrument som kallas för KleinfILTERgerät och använder ett flöde av 38 liter per minut och ett större instrument som kallas Anderson Hi-Vol med ett flöde av 1.1 m³ per minut (EN 12341).

I Sverige används huvudsakligen två metoder för att mäta PM₁₀, nämligen en av IVL utvecklad provtagare samt TEOM.

2.1 IVLs provtagare (dygnsmedelvärden)

IVL har tillsammans med Anders Gudmundsson på Lunds Tekniska Högskola utvecklat en filtermetod med ett PM₁₀-huvud av plast som kan massproduceras till en låg kostnad. Fördelen med filtermetoder är att kemisk analys av partiklarna kan göras efteråt. Nackdelen är att man inte får resultatet med detsamma samt att kortare tidsmedelvärden (timmar) inte kan erhållas. Dessa nackdelar utgör dock inget hinder för mätningar med syfte på EU-direktivet där även referensmetoderna är filtermetoder. IVL har också utvecklat en provväxlare för veckoprovtagning som nu används för övervakning av PM₁₀ i ett 40-tal kommuner (Ferm m.fl. 2001). Luftflödet hålls konstant genom att använda en kraftig pump och ha ett högt tryckfall över en kapillär i kombination med ett lågt tryckfall över filtret. IVLs metod har jämförts med KleinfILTERgerät och Anderson Hi-Vol på 3 platser i Norge i enlighet med de krav som ställs på jämförande mätningar. De kommer att utvärderas under hösten 2003 (Marsteen 2003). Resultaten ser dock redan nu lovande ut för IVLs provtagare.

Provtagning och vägning av filter med IVLs metod är ackrediterad av SWEDAC sedan några år. Den totala osäkerheten i PM₁₀ mätningarna inkluderande hela hanteringen d.v.s. osäkerhet i flöden, in och utvägningar m.m. är $\pm 14\%$ (95% konfidensintervall).

2.2 TEOM (timmedelvärden)

Vägningen i standard TEOM instrumentet (Tapered Element Oscillating Microbalance) sker genom att partiklarna deponeras på ett filter som oscillerar med hjälp av en Piezoelektrisk kristall. När massan ökar minskar frekvensen. Frekvensen mäts kontinuerligt. PM₁₀-halten beräknas ur viktsökningen per tidsenhet. För att inte erhålla negativa värden när partiklarna avger vatten p.g.a. att luftens fuktighet har sjunkit, eller extremt höga värden när fuktigheten stiger, torkas partiklarna kontinuerligt genom att luften och filtret där de deponerats termostaterats till 50°C. Detta leder till att PM₁₀-halten mätt med TEOM blir lägre än för en filtermetod. Den inbyggda korrektionen för TEOM instrumentet ($PM_{10} = \text{uppmätt värde} \times 1.03 + 3 \mu\text{g m}^{-3}$) har använts i samtliga mätningar som presenteras här (figurerna). I tabellerna har dock den inbyggda korrektionen räknats bort. Det är inte bara vatten utan även andra flyktiga ämnen som kan avgå. De TEOM-instrument som har använts inom ramen för denna studie är av sk traditionell typ. Det pågår utveckling av TEOM för att komma till rätta med förluster av volatila föreningar.

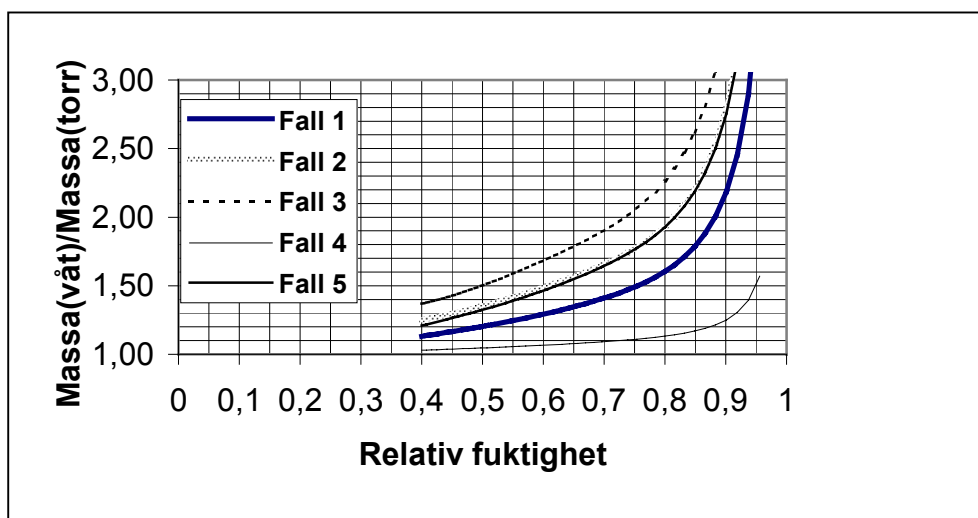
3 Provtagningsartefakter

Partikelmassan uppsamlad på ett filtret är inte helt jämförbar med partiklarnas massa i luften. Det beror på flera artefakter. Vissa molekyler förekommer både i gasfas och partikelfas. Jämvikten mellan dessa förskjuts under provtagningen p.g.a. att temperatur

gashalt och partikelsammansättning varierar under den långa provtagningstiden (ett dygn). Efter exponeringen vägs filtret vid en annan temperatur och luftfuktighet. Vattenånga påverkar hygroskopiska partiklars vikt i mycket stor utsträckning. Vid vägningen (20 °C, 50% r.h.) har partiklarna en del vatten kvar. De torkar inte ut p.g.a. hystereseffekten och att den relativa fuktigheten i regel var ännu högre under provtagningen. En teoretisk beräkning visas nedan i figur 2. Den förutsätter att partiklarna har exponerats för luftfuktigheter mellan 50% och 80% samt inte påverkas av filtermaterialet när de deponeras där. Olika partikelsammansättningar antas enligt tabell 1. Figur 2 visar att en betydande massa vatten kan vara förknippade med partikelmassa vid 50% r.h.

Tabell 1. Olika antagna kemiska sammansättningar för beräkning av vattenuptag

	Fall 1	Fall 2	Fall 3	Fall 4	Fall 5
$(NH_4)_2SO_4$	40%	40%	40%	10%	70%
NH_4NO_3	6%	6%	6%	0%	0%
NaCl	0%	10%	20%	0%	0%
NH_4HSO_4	0%	0%	0%	0%	0%
Icke hygroskopiskt material	54%	44%	34%	90%	30%



Figur 2. Olika partiklars (se tabell 1) relativa massa som funktion av omgivande lufts relativa fuktighet.

Tryckfallet över filtret stiger med tiden under provtagningen. Partiklarna som hamnar längre in i filtermaterialet utsätts därmed för ett lägre lufttryck än de som hamnat ytterst på ytan vilket kan innebära att volatila föreningar avdunstar. "Topokemiska" reaktioner kan också leda till att växelverkan mellan gas och partiklar störs. En partikel som

innehåller $NaNO_3$ kan exempelvis komma i kontakt med en som innehåller $(NH_4)_2SO_4$ varvid NH_4NO_3 bildas. NH_4NO_3 kan dissociera till NH_3 och HNO_3 . Dessa artefakter kan mätas med denuderteknik. Eftersom vattenånga och en mängd andra gaser växelverkar så är det praktiskt taget omöjligt att mäta partikelmassan helt korrekt.

4 Jämförelse mellan TEOM och filtermetod i andra studier

Allen m. fl. (1977) jämförde Anderson impaktorer med TEOM i Rubidoux i Kalifornien och Mexiko City. Det fanns en kraftig variation i TEOM/filtermetod kvoterna (0.62-1.04). Kvoten varierade både med plats och årstid. I Rubidoux påverkas luftkvaliteten av plymen från Los Angelesområdet och skillnaderna mellan TEOM och Anderson Hi-Vol kunde förklaras med förångning av NH_4NO_3 i TEOM-instrumentet. Ammonium- och nitrathalterna funna på filtret från Anderson adderades då till TEOM resultatet. Slutsatsen från studien var att man inte kan använda sig av empiriska korrektionsfaktorer.

Soutara m. fl. (1999) jämförde TEOM med en egen tillverkad personburen PM_{10} -provtagare och fann en faktor TEOM/filtermetod kring 0.66.

Green m. fl. (2001) jämförde ett gravimetriskt instrument PARTISOL med TEOM på en gata i London under två och ett halvt års tid. De har jämfört säsongsvarierad korrektionsfaktor med kalenderårsberäknad faktor. Båda dessa faktorer gav en god överensstämmelse när de användes för att multiplicera upp TEOM värdet innan det jämfördes med filtermetodens årsmedelvärde, men sämre när antalet överskridande per år skulle jämföras mellan TEOM och filtermetoden. Användandet av en andragsgrads funktion istället för linjär regression förbättrade inte jämförelsen av frekvensen av överskridanden.

Under 2000-2002 har en interkalibrering mellan ett antal filterprovtagare och automatiska PM_{10} -provtagare genomförts på olika platser och vid olika årstider i Norge. Totalt har motsvarande 1 års provtagning genomförts. De här rapporterade data från Norge kommer från den studien. Förutom standard TEOM och IVL-provtagarna har flera andra filterprovtagare använts, Kleinfilergerät, Andersen High Volume Sampler, Partisol, NILU och GENT provtagare. De automatiska instrumenten har varit en ny TEOM variant med en torkningstillsats som inte kräver uppvärmning, beta-monitor ESM-Eberline och Grimm's optiska instrument. Studien i dess helhet kommer att rapporteras under detta året.

5 Jämförelse mellan IVLs provtagare och TEOM i Sverige

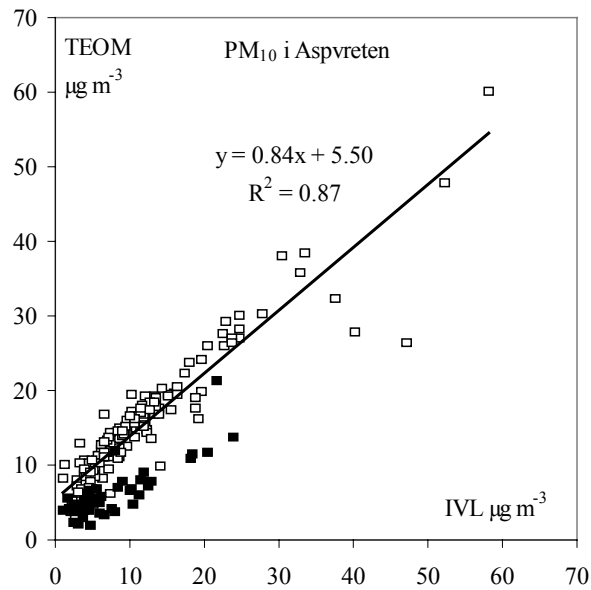
Mätningar har utförts vid en bakgrundsstation (Aspvreten några mil söder om Stockholm), se figur 3 samt en urban station (Hornsgatan en gata med ca 40 000 fordon per dygn på Södermalm i Stockholm (SLB 2003)), se figur 4. Data utan anmärkningar (skadat filter, för få timmedelvärden per dygn etc.) har plottats i Figur 5 och 6.



Figur 3. PM_{10} mätningar i Aspvreten. På bilden syns IVLs provtagare med veckoautomat.

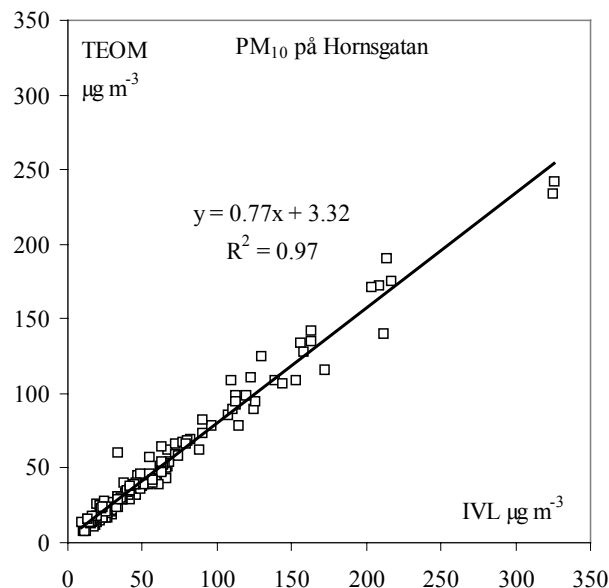


Figur 4. Mätvagnen med TEOM och IVLs filtermetod på Hornsgatan.



Figur 5. Jämförelse mellan TEOM instrument och IVLs filtermetod i Aspvreten. Värden fr.o.m. november är markerade med fyllda fyrkanter och är inte medtagna i regressionslinjen.

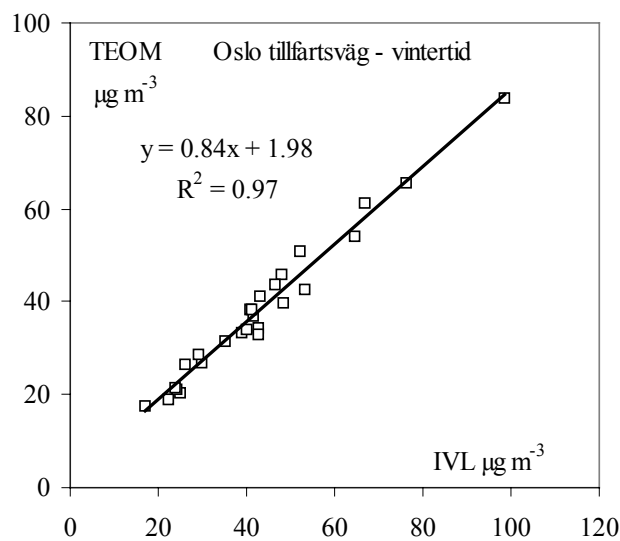
Utifrån mätningar i Aspvreten framgår tydligt att det finns en förskjutning i främst skärningen men möjligen även i lutning från november och framåt. TEOM-instrumentet, som är det första som såldes av dessa instrument, har börjat få problem med drift. Därför har data efter november, fyllda rektanglar, uteslutits ur analysen.



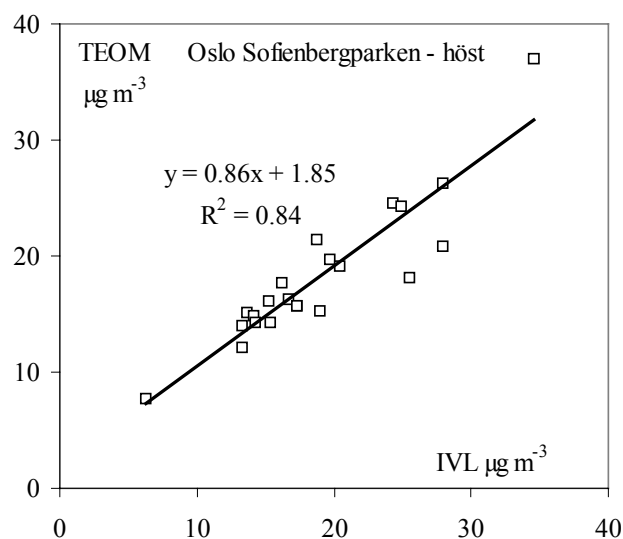
Figur 6. Jämförelse mellan TEOM instrument och IVLs filtermetod på Hornsgatan i Stockholm.

6 Jämförelse mellan IVLs provtagare och TEOM i Norge

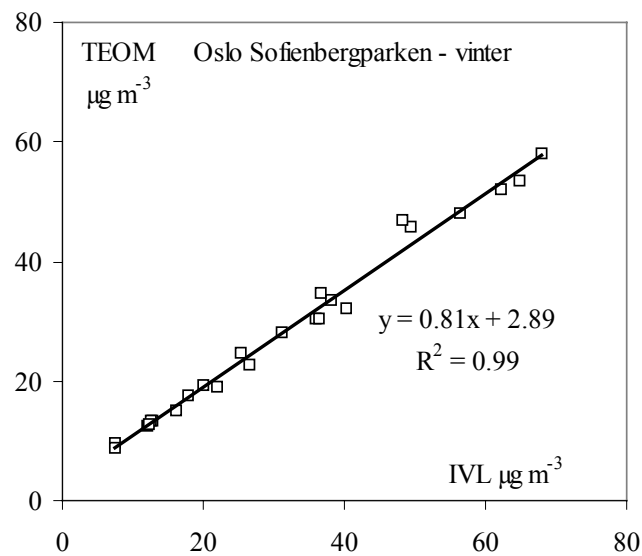
TEOM instrument fanns även med i den tidigare omnämnda studien i Norge (Marsteen 2003). Jämförelser mellan IVLs metod och TEOM från tre platser och totalt fyra tillfällen visas i Fig. 7-10. Samtliga resultat är här omräknade till 0°C och 1013 hPa. Sofienbergparken är en urban bakgrundsstation i Oslo. Elverum är en stad med betydande vedeldning.



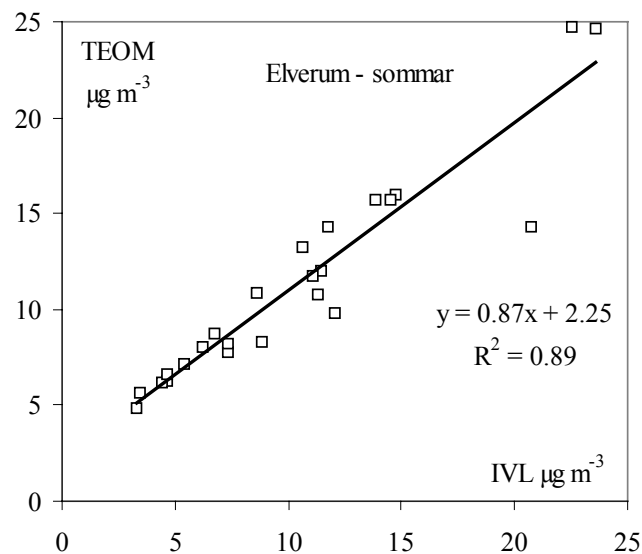
Figur 7. Jämförelse mellan TEOM och IVLs provtagare vid en hårt trafikerad tillfärtsväg i Oslo vintern 2001.



Figur 8. Jämförelse mellan TEOM och IVLs provtagare på en bakgrundsplats i Oslo under hösten 2001.



Figur 9. Jämförelse mellan TEOM och IVLs provtagare på en bakgrundsplats i Oslo under vintern 2001



Figur 10. Jämförelse mellan TEOM och IVLs provtagare på en mindre ort med stor andel vedeldning i Norge under sommaren 2002.

7 Resultat

I samtliga jämförelser finner vi ett acceptabelt linjärt förhållande mellan de två instrumenten. Regressionslinjens lutning för TEOM som funktion av IVLs provtagare återfinns i intervallet 0.77 till 0.87 med ett intercept i intervallet 1.85 – 5.50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Interceptet tyder på att den automatiska korrektionen inte bör användas. Detta ger en överskattning av halterna och stör speciellt vid låga halter, som oftast är fallet i Sverige. I sammanställningen av resultaten i tabell 2 har därför den automatiska korrektionen (PM₁₀ = uppmätt värde x 1.03 +3 µg m⁻³) tagits bort.

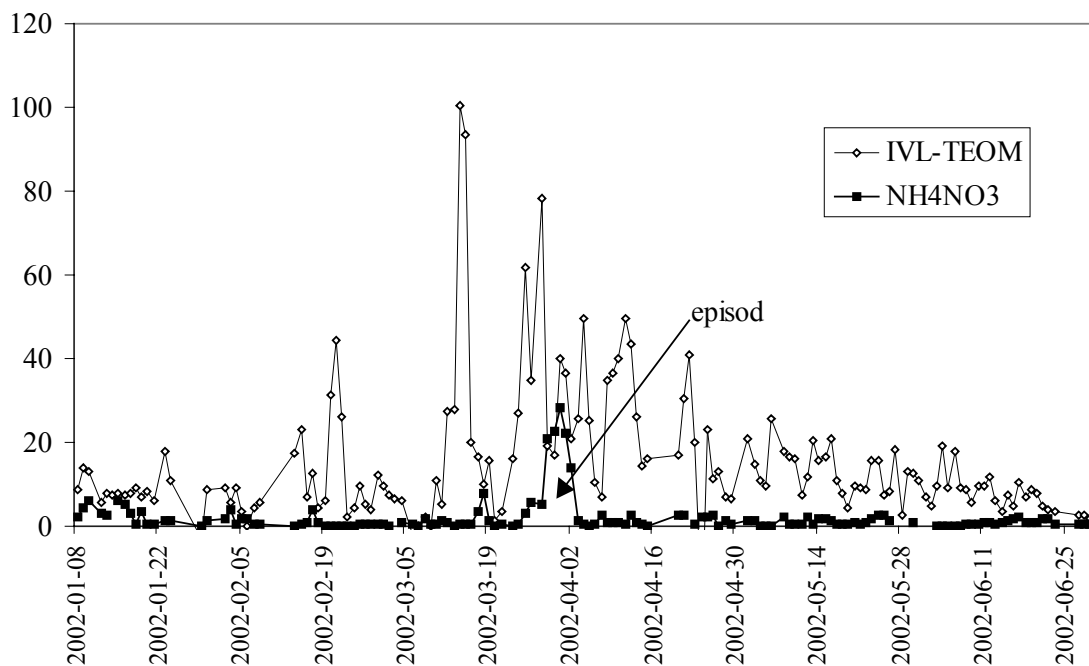
Tabell 2. Max och medelvärden av PM₁₀ mätt med filtermetod (IVL) och TEOM instrument samt kvoten mellan filtermetoden och TEOMs medelvärden (utan automatisk korr.). Lutning skärning och standardavvikelse för den linjära regressionslinjen har också givits.

	N	Max			medel			Lutning	skärning	SD
		IVL	TEOM	kvot	IVL	TEOM	kvot			
		µg m ⁻³	µg m ⁻³		µg m ⁻³	µg m ⁻³				
Hornsgatan	148	325	232	1.40	60	45	1.39	0.75	0.3	6.9
Oslo tillfartsväg, vinter	26	98	79	1.25	43	34	1.28	0.82	-1.0	2.6
Oslo Sofienbergparken, vinter	24	68	53	1.27	32	25	1.29	0.79	-0.1	1.7
Oslo Sofienbergparken, höst	22	35	33	1.05	19	15	1.32	0.84	-1.2	2.4
Elverum, sommar	24	24	25	1.12	10	8	1.39	0.85	-0.8	1.8
Aspvreten	157	58	55	1.05	11	12	1.00	0.80	2.9	2.8
Medelvärde				1.20			1.29	0.80	-0.1	

Sammanställningen i tabell 2 ger antalet mätdata, maxhalter, medelhalter samt regressionslinjernas ekvation och standardavvikelsen mellan de bägge metoderna för samtliga sex mätkampanjer där då autokorrektionen av TEOM data har tagits bort. Kvoterna mellan maxhalterna och medelvärdet av kvoten mellan IVLs filtermetod och TEOM instrumentet är också givna i tabellen. Medelkvoten beräknas genom att ta aritmetiska medelvärdet av kvoterna på de enskilda mättillfällena. Kvoten mellan maxhalterna varierar mellan 1.05 och 1.40, medan medelkvoterna ligger mellan 1.28 och 1.39 förutom på Aspvreten där kvoten är 1.00. Detta beror antagligen på att det finns ytterligare bias i data för TEOM instrumentet i Aspvreten som indikeras av den positiva interceptet på 2.9 µg m⁻³. Om Aspvreten-data korrigeras för totalt ett intercept på 6 µg m⁻³ blir maxkvot 1.11, medelkvot 1.29, lutning 0.76 och ett intercept på 0.88 µg m⁻³. Lutningen ligger fortfarande inom intervallet 0.75-0.85, vilket motsvarar en kvot av 1.18 – 1.33 medan medelkvoten nu finns inom intervallet 1.28 – 1.39.

För att se om förångningen av ammoniumnitrat i TEOM-instrumentet kan vara en förklaring till att TEOM-instrumentet ger lägre halter än filtermetoden gjordes en jämförelse med mätning av ammonium och nitrathalten på partiklar uppsamlade på

filter i "filterpack"-metoden. Ammonium och nitrat mäts inom EMEP på tre platser i Sverige. Dessa är: Breckålen några mil norr om Östersund, Råö på Onsalahalvön söder om Göteborg samt Vavihill på Hallandsåsen i norra Skåne. Mätningarna sker dygnsvis (6.00 GMT-6.00 GMT).



Figur 11. Skillnaden mellan IVLs filter metod och TEOM på Hornsgatan samt hälften av ammonium-nitrathalten på Råö som funktion av tiden. Okorrigerade TEOM värden har använts.

Partikulär ammonium och framförallt nitrat är till största delen långdistanstransporterad. Det innebär att halterna i städerna inte är mycket högre än på bakgrundstationerna. Halterna av gas + partiklar nära Stockholm (Aspvreten) har mätts sedan januari 1986. Mätningarna upphörde tyvärr i mars 2000. Totalhalterna (gas + partiklar) av ammonium och nitrat i Aspvreten samvarierade emellertid med halterna på svenska västkusten, särskilt under episoder (Ferm m.fl. 1987). Halterna i Aspvreten var betydligt lägre, cirka hälften av den på västkusten. På västkusten (Rörvik/Råö) har de också mätts sedan 1986 och mätningarna pågår fortfarande. 1993 startades mätningar med filterpackmetoden. Där analyseras gas och partiklar fångade på membranfilter respektive impregnerade filter separat. Mätningarna på Hornsgatan i Stockholm har jämförts med halten av ammoniumnitrat som uppmätts på Råö. Halten beräknades som den minsta halten av nitrat och ammonium på molbasis multiplicerat med molekylvikten för ammoniumnitrat. Resultaten visas i figur 11 där 50% av ammoniumnitrathalten på Råö antagits för Aspvreten. Medelhalten av beräknad ammoniumnitrat som kan förångas (vid Råö) var $4 \mu\text{g m}^{-3}$. Det betyder att halten är av storleksordningen $2 \mu\text{g m}^{-3}$ i

Stockholmstrakten. Skillnaden i medelvärdet av PM₁₀-halten mellan filtermetoden och TEOM i Stockholm var 15 µg m⁻³, ej autokorrigerad halt. Det betyder att förångning av ammoniumnitrat i TEOM instrument kan svara för ca 15% av viktsförlusten. Vid episoder kan dock förångning av ammoniumnitrat ha större betydelse, se episoden vid månadsskiftet mars/april i figur 11.

Partiklarna kemiska sammansättning vid den urbana bakgrundsstationen Rosenlundsgatan i Stockholm (taknivå, ca 6 våningen, nära Hornsgatan) bestämdes under mätningar 1998 – 1999. Medelsammansättning redovisas i tabell 3. Ammoniumnitrat halterna uppgår till ca 2 µg m⁻³, dvs ca 15% av PM₁₀.

Tabell 3. Den kemiska sammansättningen uppmätt vid Rosenlundsgatan 1998-99
(pers. kommunikation Christer Johansson)

	NO ₃ ⁻	HNO ₃	NH ₄ ⁺	NH ₃	SO ₄	EC	OC	Summa	PM _{2,5}	PM ₁₀
µg m ⁻³	1.1	0.1	0.8	0.6	1.8	2.3	6.6	12.6	9.1	13.4

TEOM gav i genomsnitt 2.1 µg m⁻³ lägre än filtermetoden i Aspvreten, om man korrigerar TEOM enligt diskussionerna ovan vilket är i samma storleksordning som den antagna ammoniumnitrat halten i Aspvreten. Därmed kan man anta att minskningen beror på att ammoniumnitrat förångats.

I tabell 4 har antalet dygnsvärden som överskrider 50 µg m⁻³ jämförts mellan de bägge metoderna. För TEOM presenteras antalet dagar med överskridande, dels för den okorrigerade halten, dels för denna halt multiplicerad med faktorn 1.1, 1.2 resp. 1.3. Den faktor eller det intervall av faktorer som multiplicerade med PM₁₀-halten från TEOM instrumentet som ger samma antal överskridande som IVLs metod presenteras i sista kolumnen. Valet av korrektionsfaktor är kritiskt för att få samma antal överskridande som för filtermetoden. På Hornsgatan behövs en korrektionsfaktor på 1.39, medan Oslo gatumätning och Aspvreten behöver en korrektionsfaktor på 1.25 medan Oslo urban bakgrund kräver 1.15 för att uppnå samma antal överskridande som filtermetoden.

Tabell 4. Antalet dygnsvärden av PM₁₀ överskridande 50 µg m⁻³. Okorrigerad mätning med TEOM instrumentet har multiplicerats med olika faktorer.

Plats	antal mät-dagar	Filtermetod	TEOM	TEOM x1.1	TEOM x1.2	TEOM x1.3	bästa faktor
Hornsgatan	148	60	42	49	53	57	1.39
Oslo tillfartsväg	26	6	3	5	5	7	1.21-1.26
Oslo Sofienbergsparken	24	4	1	3	5	6	1.14-1.17
Aspvreten	218	2	1	1	2	2	1.16-1.45

8 Diskussion och slutsatser

Denna och andra undersökningar tyder på att PM₁₀-halter erhållna med TEOM och filtermetoder korrelerar mycket väl vid enskilda tillfällen men att sambandet varierar mellan olika platser och olika årstider.

En observation är att skillnaden mellan metoderna inte minskar med högre halter vid gatumätningar, vilket förväntades. Orsaken för de höga halterna vid gatumätningar är en mycket hög emission av suspenderat vägdamm. Eftersom detta troligen inte är volatil vid 50°C borde metoderna stämma bättre överens vid höga halter av resuspenderad vägdamm. Vägsand sprids ofta tillsammans med NaCl som är starkt hygroskopiskt och suger upp betydande mängder av vatten. Detta bör undersökas ytterligare. Eftersom filtret i IVL-provtagaren vägs vid 50% relativ fuktighet är det troligt att en del av viktskillnaden beror på vattenupptag.

Skillnaden beror av att volatila föreningar, bl.a. ammoniumnitrat dunstar från TEOM men även p.g.a. vatten finns kvar bundet till partiklarna när filtret konditioneras till 50% relativ fuktighet som föreskrivs i CEN-standarden för vägning av partiklar, vilken används i IVL-metoden. Förekomst av olika volatila komponenter och hygroskopiska salter varierar med plats och årstid. Ammoniumnitrat ligger i intervallet 15 – 30% av PM₁₀ i regional bakgrund i Sverige och har främst inverkan på bakgrundshalter. Detta innebär att det har en mindre del i överskridande av MKN. Vattenupptag är beroende av förekomst av hygroskopiska salter, har i regional bakgrund ungefär samma inverkan som på skillnaden som förlust av ammoniumnitrat, medan vid de fall det finns betydande lokal källa, som t.ex. kalciumklorid i vägsalt kan inverkan bli betydande.

Medelkvoten är starkt beroende av bias i TEOM metoden. Speciellt vid lägre halter så ger autokorrekturen stora systematiska fel. När gränsvärden minskar ner mot 20 µg m⁻³

blir inverkan bortåt 15%, vilket är helt onödigt. Undersökningen visar klart att den inbyggda korrektionen i TEOM instrumentet inte bör användas. I äldre instrument går den inte att ta bort men i de nya kan man själv välja korrektionsekvation. I denna undersökning har vi tagit bort autokorrektionen och då funnit ett relativt begränsat intervall i medelkvot mellan de två metoderna mellan olika platserna, 1.28 - 1.39, med ett medelvärde på 1.34. För Aspvreten har vi funnit ett lägre värde troligen p.g.a. av ett större och varierande bias i just det instrumentet. Standardavvikelsen hos medelkvoten varierar mellan 0.1 och 0.3 beroende på plats.

Lutningen i den linjära relationen (IVL som funktion av TEOM) mellan metoderna ligger i intervallet 1.18 –1.33, medelvärde 1.25, och har ett beräknat standardfel på 5-25 %. Detta medför en något lägre korrektionsfaktor än vad medelkvoterna visar. Medelkvoterna påverkas mera av bias på TEOM-instrumentet och är mera viktat åt lägre halter, medan lutningen är okänslig för bias men påverkas kraftigare av enskilda höga värden. Sammanvägt finner vi att en korrektionsfaktor på 1.30 är ett väl avvägt förslag förutsatt att TEOM instrumentet har en minimerad bias.

När man ska mäta frekvensen av PM_{10} värden som överskrider en viss halt får små skillnader mellan de bägge metoderna större betydelse. För att få samma antal överskridande som observerats med filtermetoden behövde TEOM halterna korrigeras med en faktor i intervallet 1.15 – 1.39. Med en faktor 1.3 fås en viss överskattning utom i miljöer med kraftig dammning. Osäkerheten ökar när antalet överskridande minskar, vilket kan vara av betydelse när MKN kräver få överskridande.

Totalt innebär en korrektionsfaktor på 1.3 att årsmedelvärdet riskerar att underskattas medan antalet överskridande av MKN riskeras att överskattas något förutom i miljöer med kraftig dammning.

9 Rekommendationer

1. Ta bort autokorrektion på TEOM.
2. Använd en korrektionsfaktor av 1.3 på TEOM data för att få jämförbara halter och jämförbart antal av överskridande av MKN med den standardiserade filtermetoden.

Observera att denna undersökning har gjorts med standard-TEOM, med uppvärmning till 50°C, och att rekommendationerna endast gäller för den typen av TEOM.

10 Tack

Denna studie har finansierats av vägverket. TEOM data och partikelkemi från Stockholm har erhållits från SLB. Data från Norge har erhållits från Leif Marsteen, NILU.

11 Litteratur

Allen G., Sioutas C., Koutrakis P. Reiss R., Lurmann F. W. and Roberts P. T. (1997) Evaluation of the TEOM method for measurement of ambient particulate mass in urban areas. *J. Air & Waste Management Association*. 47, 682-689

Burton R. M. and Lundgren D. A. (1987) Wide range aerosol classifier: a size selective sampler for large particles. *Aerosol Science and Technology* 6, 289-301

EN 12341 Air-quality - Determination of the PM₁₀ fraction of suspended particulate matter - Reference method and field test procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods.

EU (1999) direktivet om gränsvärden för svaveldioxid, kvävedioxid och kväveoxider, partiklar och bly i luften 1999/30/EG.

Ferm M., Gudmundsson A. and Persson K. (2001) Measurements of PM₁₀ and PM_{2.5} within the Swedish urban network. Proc. from NOSA Aerosol Symposium Lund, Sweden 8-9 November 2001.

Ferm M., Areskoug H., Grundahl L., Hanssen J-E., Heidam N. and Lättilä H. (1987) Simultaneous measurements of airborne ammonium and nitrate at 9 EMEP stations. Proc. of EMEP workshop on data analysis and presentation. Cologne (F.R.G.) 15-17 June 1987. EMEP/CCC-Report 7-87, 361-375

Green D., Fuller G. and Baratt B. (2001) Evaluation of TEOMTM 'correction factors' for assessing the EU Stage 1 limit values for PM₁₀. *Atmospheric Environment* 35, 2589-2593

Holländer W., Dunkhorst W. and Pohlmann G. (1989) A sampler for total suspended particulates with size resolution and high sampling efficiency for large particles. *Particle & Particle System Characterization* 6, 74-80

Marsteen L. (2003) PM₁₀ intercomparison exercise at 3 locations in Norway. To be published by NILU.

SLB (2003) TEOM - IVL's filtermetod en metodjämförelse. Miljöförvaltningen i Stockholm SLB 1:2003.

Soutara A., Watta M., Cherrieb J. W. and Anthony Seaton A. (1999) Comparison between a personal PM_{10} sampling head and the tapered element oscillating microbalance (TEOM) system. *Atmospheric Environment* **33**, 4373-4377

US Federal Register (1997) Revised requirements for designation of reference and equivalent methods for $PM_{2.5}$ and ambient air quality surveillance for particulate matter; final rule. United States Environmental Protection Agency. Federal Register 40 CFR Parts 53 and 58, 18 July 1997

WHO (2003) Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide. Report from WHO Working Group Meeting Bonn, 13 - 15 January 2003 (kommer att publiceras inom kort)

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

IVL är ett oberoende och fristående forskningsinstitut som ägs av staten och näringslivet. Vi erbjuder en helhetssyn, objektivitet och tvärvetenskap för sammansatta miljöfrågor och är en trovärdig partner i miljöarbetet.

IVLs mål är att ta fram vetenskapligt baserade beslutsunderlag åt näringsliv och myndigheter i deras arbetet för ett bärkraftigt samhälle.

IVLs affärsidé är att genom forskning och uppdrag snabbt förse samhället med ny kunskap i arbetet för en bättre miljö.

Forskning- och utvecklingsprojekt publiceras i

IVL Rapport: IVLs publikationsserie (B-serie)
IVL Nyheter: Nyheter om pågående projekt på den nationella och internationella marknaden
IVL Fakta: Referat av forskningsrapporter och projekt
IVLs hemsida: www.ivl.se

Forskning och utveckling som publiceras utanför IVLs publikationsservice registreras i IVLs A-serie. Resultat redovisas även vid seminarier, föreläsningar och konferenser.



IVL Svenska Miljöinstitutet AB

IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd

P.O.Box 210 60, SE-100 31 Stockholm
Hälsingegatan 43, Stockholm
Tel: +46 8 598 563 00
Fax: +46 8 598 563 90

P.O.Box 470 86, SE-402 58 Göteborg
Dagjämningsgatan 1, Göteborg
Tel: +46 31 725 62 00
Fax: +46 31 725 62 90

Aneboda, SE-360 30 Lammhult
Aneboda, Lammhult
Tel: +46 472 26 77 80
Fax: +46 472 26 77 90

www.ivl.se