

**Rapport**

**R114:1989**

# **Luftföroreningar**

**Korrosion och andra effekter på  
byggnadsmaterial**

**Darwish Lala  
Vladimir Kucera  
Christer Sjöström**



**Byggeforskningsrådet**

R114:1989

LUFTFÖRORENINGAR

Korrosion och andra effekter på byggnadsmaterial

Darwish Lala  
Vladimir Kucera  
Christer Sjöström

Denna rapport hänför sig till forskningsanslag 871134-4  
från Statens råd för byggnadsforskning till Korrosions-  
institutet, Stockholm.

VA NYTT 45 898

## REFERAT

Byggnadsmaterial i fasader och tak bryts ned genom en komplex samverkan av olika faktorer. Bland dessa spelar luftföroreningar ofta en viktig roll. Bristfälliga kunskaper om de nedbrytande miljö- och klimatfaktorerna är ett hinder för tillförlitliga förutsägelser av underhållsperioder och livslängd.

Syftet med projektet, som utgör en första etapp i ett större forskningsprogram, är att ge en teoretisk bakgrundsteckning för fortsatt forskning inom området. Rapporten som utgör en kunskapssammanställning baseras på ett urval från det omfattande material som har publicerats.

Rapporten behandlar olika nedbrytningsfaktorer, deras förekomst, mätmetoder och depositionsmechanismer. Bland miljöfaktorerna behandlas framförallt luftföroreningar och våttid samt metoder att mäta dessa. Kortfattat behandlas också inverkan av klimatparametrar på byggnader.

Avslutningsvis sammanfattas FoU-behovet på området med utgångspunkt från den aktuella sammanställningen och en diskussion som genomfördes vid ett seminarium i maj 1989, med deltagare från industri och forskningsinstitutioner.

I Byggeforskningsrådets rapportserie redovisar forskaren sitt anslagsprojekt. Publiceringen innebär inte att rådet tagit ställning till åsikter, slutsatser och resultat.

Denna skrift är tryckt på miljövänligt, oblekt papper.

R114:1989

ISBN 91-540-5142-8  
Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm  
Svenskt Tryck Stockholm 1989

## INNEHÅLLSFÖRTECKNING

	<u>Sid</u>	
1.	Bakgrund och målsättning	3
2.	Depositionsmekanismer	4
2.1	Vätdeponering	4
2.2	Torrdeponering	5
3.	Faktorer som påverkar korrosion och annan nedbrytning av byggnader	8
4.	Nedbrytningsparametrar	9
4.1	Fukt och temperatur - våttid	9
4.1.1	Våttid	10
4.1.2	Relativ fuktighet	17
4.1.3	Temperatur	19
4.2	Luftföroreningar	20
4.2.1	Måttenheter	25
4.2.2	Mätning av luftföroreningar	25
4.2.3	Svavelföreningar	26
4.2.3.1	Förekomst	27
4.2.3.2	Svavelföreningars transport och kemiska reaktioner	28
4.2.3.3	Svavelsyra ( $H_2SO_4$ )	29
4.2.3.4	Ammoniumsulfat ( $(NH_4)_2SO_4$ )	29
4.2.3.5	Vätesulfid ( $H_2S$ )	29
4.2.3.6	Koldisulfid ( $CS_2$ )	30
4.2.3.7	Mätning av svavelföreningar	30
4.2.3.7.1	Mätning av $SO_2$ med absorptionslösning	30
4.2.3.7.2	$SO_2$ -mätning med differentiell optisk absorptionsspektroskopi (DOAS)	31
4.2.3.7.3	$SO_2$ -mätning med blydioxid-metoden (PbO <sub>2</sub> sulfation plates)	32
4.2.3.8	Klassificering av $SO_2$ -miljö	32
4.2.3.9	Svavelföreningars effekt på material	33
4.2.4	Kväveföreningar	33
4.2.4.1	Förekomst	34
4.2.4.2	Kväveföreningars transport och kemiska reaktioner	35
4.2.4.3	Salpetersyra ( $HNO_3$ )	36
4.2.4.4	Ammoniak ( $NH_3$ )	37
4.2.4.5	Peroxyacetylnitrat (PAN)	37
4.2.4.6	Mätning av kväveföreningar	37
4.2.4.6.1	Mätning av $NO_2$ med absorptionslösning	37
4.2.4.6.2	Mätning av $NO_2$ med passiv provtagning	38
4.2.4.6.3	Mätning av $NO_2$ enligt kemiluminescens-metoden	39

4.2.4.7	Kväveföreningars effekt på material	40
4.2.5	Klorföreningar	41
4.2.5.1	Förekomst	41
4.2.5.2	Saltsyra (HCl)	41
4.2.5.3	Klorider	42
4.2.5.4	Klorföreningars effekt på material	43
4.2.6	Ozon (O <sub>3</sub> )	43
4.2.7	Polyaromatiska kolväten (PAH)	44
4.2.8	Formaldehyd (HCHO)	44
4.2.9	Metallföreningar	45
4.2.10	Sot och stoft	45
4.2.10.1	Förekomst av sot och stoft	46
4.2.10.2	Sot och stofts effekt på material	47
5.	Synergism mellan luftföroreningar och med andra miljöfaktorer	48
6.	Inverkan på byggnader	48
6.1	Inverkan på byggnadsmaterial	49
6.1.1	Inverkan på mineralbaserade material	50
6.1.2	Inverkan på trämaterial	52
6.1.3	Inverkan på polymera material	52
6.1.4	Inverkan på metaller	53
7.	Inverkan av byggnadsutformning	54
8.	FoU-behov	58
9.	Diskussion och sammanfattning	59
REFERENSER		60

## 1. Bakgrund och målsättning

Byggnadsmaterial i fasader och tak bryts ner genom en mycket komplex samverkan mellan yttre påverkande faktorer på materialen, samverkan mellan olika material och materialegenskaper. Bristfällig kunskap om de nedbrytande faktorer som härrör från miljö- och klimatbelastningar är ett betydelsefullt hinder för tillförlitliga förutsägelser av underhållsperioder och livslängd. Det ökar även väsentligt svårigheterna vid utformning av metoder för korttidsprovning av material. Det är av stor vikt att de påverkande faktorerna mäts och beskrivs på ett för materialens nedbrytning relevant sätt.

Vid arkitektonisk och byggnadsteknisk utformning av fasad- och taktytor bör stor hänsyn tas till klimat- och miljöpåverkan på materialen. Olämplig utformning kan leda till ansamling av smuts och aggressiva ämnen, skärma av materialtytor så att rentvättning av nederbörd förhindras eller förlänga perioder med hög ytfukt, vilket i sin tur kan orsaka ogynnsam och för tidig nedbrytning av materialen.

De klimatfaktorer som påverkar nedbrytningen av byggnadsmaterial är solstrålning, temperatur och temperaturväxlingar, relativ fuktighet, nederbörd, vind och vindhastighet. Av miljöfaktorer som påverkar materialens nedbrytning dominerar olika former av föroreningar. Svavelutsläpp orsakar försurning av nederbörden och det sura regnet kan i sig påverka utvändiga material starkt och påskynda nedbrytningen. Svavelinnehållande gaser aerosoler och partiklar kan också ackumuleras på en exponerad materialyta genom torr deponering. Kondensation av fukt mot materialytan kan åstadkomma en långt mer aggressiv miljö än vad det sura regnet ger. Kunskaperna inom detta område är begränsade även vad gäller försurande föroreningars inverkan på moderna byggnadsmaterial och yttskikt. Behovet av forskning inom området bedöms vara stort.

Relevant och intressant forskning om t ex luftföroreningars medverkan i korrosionsprocessen bedrivs på flera håll inom landet och internationellt. Inom standardiseringsorganisationen ISO har under flera år pågått ett internationellt arbete avseende klassificering av korrosionsmiljö. Arbetet är i första hand inriktat på atmosfärisk korrosion av metaller. Inom detta område är kunskapen om materialens respons på olika nedbrytningsfaktorer ur många synpunkter bättre än för andra typer av byggnadsmaterial och man har som konsekvens därav kunnat etablera klassificeringssystemet av korrosionsmiljö. En målsättning bör vara att genom metodiskt arbete skapa motsvarande kunskapsunderlag även för andra materialtyper.

Föreliggande rapport sammanställer aktuell kunskap avseende klimat- och miljöpåverkan på utvändiga byggnadsmaterial. Syftet är att ge en teoretisk bakgrundsteckning för fortsatt forskning inom området. Kunskapssammanställningen baseras på ett urval från det omfattande material som har publicerats inom området. Rapporten är koncentrerad på en redogörelse för förekomsten av olika nedbrytningsfaktorer som påverkar utvändiga byggnadsmaterial, beskrivning av mätmetoder och av deponeringsmekanismer. I de två avslutande kapitlen diskuteras aktuella forskningsbehov.

## 2. Depositionsmekanismer

### 2.1 Våtdeponering

Våtdeposition har sedan länge mätts genom den vanliga tekniken med nederbördsamling. Det förekommer en del svårigheter vid sådana mätningar, speciellt under nederbördsfattiga perioder där torr deponering av luftföroreningarna på nederbördssamlarna kan orsaka fel i våt-deponeringsdata. Dessutom finns risk att en del nederbördssamlare inte reagerar för lätt nederbörd.

Föroreningspartiklar av olika storlek kan ingå i moln och regndroppar. Diffusion av partiklar mindre än  $0,1 \mu\text{m}$  gör det möjligt för dem att samlas i molnen. Större partiklar startar kondensation i molnen och växer in i molndropparna. Flygplansobservationer under senare tid har visat att sulfataerosoler finns i molndroppar enligt denna kondensationsteori. Partiklar av  $5 \mu\text{m}$  eller större kan även samlas upp av nedfallande regn. Dessa stora partiklar faller med betydligt snabbare hastighet jämfört med de mindre partiklarna ( $0,1-1 \mu\text{m}$ ). I tempererade latituder kan regnformationen omfatta destillering av vattenånga från vattendroppar till iskristaller. Dessa fallande kristaller kan samla molndroppar som innehåller föroreningspartiklarna.

Våtdeposition kan även omfatta olika föroreningsgaser. Under molnen kan de fallande regndropparna uppta gaser av olika löslighet. Det sker ett utbyte mellan gas- och vätskefasen. Upptagning av gaser är kontrollerad av diffusion och blandning i vattendropparna. Gasens kemiska reaktiviteten kan öka upptagning av gasen i vattenfasen. T ex bildning av  $\text{HSO}_3^-$  ökar lösligheten av  $\text{SO}_2$  i vattenfasen väsentligt. Det fallande pH-värdet i denna fas begränsar reaktionen mellan  $\text{SO}_2$  och ozon. Allmänt gäller det för  $\text{SO}_2$  att den totala effekten av den kemiska processen är ökad upptagning av denna gas i regnet. Våtdeponering av andra gaser är mycket snabbare.  $\text{HNO}_3$ -gasen t ex dissocieras helt och dess löslighet ökar så att all  $\text{HNO}_3$  i molnen snabbt absorberas i molnvattnet och kan effektivt falla ned med regnet. Snö kan även lika effektivt uppta  $\text{HNO}_3$ . Liknande fenomen gäller för andra starka syror som  $\text{HCl}$  (3).

Exempel på samlare för våtdeposition visas i fig. 1 där åtta våtsamlare som finns på en yta av  $30 \times 40 \text{ m}$  är kopplade till en regnmätare (RS) med kontinuerlig provtagning. Samlaren är försedd med lock som öppnas automatiskt vid nederbörd. Därmed förhindras att resultaten påverkas av torrdeposition. Proven analyseras för bestämning av pH, och de lösliga komponenterna  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , och  $\text{Cl}^-$  bestäms med jonkromatografi. De olösliga komponenterna som Fe-, Mn-, Pb- och Cd-föroreningarna mäts med atomabsorptionspektrometri (4).

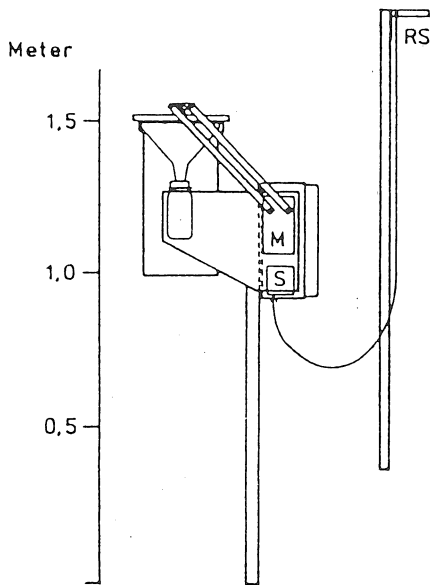


Fig. 1 Nederbördssamlare för mätning av våtdeposition.  
RS: regnsensor, S: elektronisk styrning, M: motor

## 2.2 Torrdeponering

Försurande partiklar och gaser kan nå materialytor under torra förhållanden och påverka dessa material lika effektivt som andra vått deponerade föroreningar. Kol och andra bränslekällor ger under förbränning flera ämnen, bl a kolpartiklar och  $\text{SO}_2$ . Förbränningsprocessen leder även till att luftkväve reagerar med syret och bildar kväveoxider ( $\text{NO}_x$ ). När dessa gaser reagerar med vatten och andra atmosfäriska molekyler får man olika syror ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ). Om det råder torr väderlek förblir  $\text{HNO}_3$  i gasform medan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bildar små partiklar. Dessa gaser och partiklar avsätts ofta på jordytan genom torrdeposition (5). Det är betydligt svårare att mäta torrdeponerade partikulära föroreningar jämfört med våtdeponerade. Det krävs speciell utrustning för att samla de torra partiklarna som ofta består av en blandning av flera substanser. Analys av ytan som tar emot de deponerade föroreningarna ger en direkt uppskattning av dessa föroreningar.

Mätmetoderna utnyttjar surrogatsamlare som petriskålar (6,7), filterpapper (8) eller teflonplattor (9). Det är väsentligt skillnad i mät känslighet för de olika metoderna. Det pågår intensiv forskning för att få en kontinuerlig metod att mäta torr-



deponering med hjälp av en serie mätare på motsvarande sätt som vid våt deponering. För närvarande verkar det orealistiskt att en torr samlare kan simulera en naturlig yta för deponering av både torra partiklar och gaser. Partiklarnas storlek, vindhastighet och den samlande ytans geometri är några faktorer som påverkar mätprocessen.

Enligt de mikrometeorologiska metoderna mäts koncentrationen av de torra föroreningarna på två eller flera höjder över en uniform yta. Absorbtionen på ytan minskar koncentrationen nära ytan och således ökar koncentrationen med höjden från ytan.

Fig. 2 visar ett sätt att samla föroreningpartiklarna och sortera dem i två grupper av olika storlek. Enligt denna teknik (Virtual Impactor) följer de grova och fina partiklarna olika vägar i apparaten där de samlas och fördelas jämnt på ett teflonfilters yta. Denna typ av filter reagerar inte med de atmosfäriska gaserna som de glasfiberfilter som tidigare använts. Utvärdering av de olika filtren kvalitativt och kvantitativt sker periodiskt med traditionella analysmetoder. Utvärderingen kan även genomföras med hjälp av moderna metoder som "Beta gauge" och "X-ray Fluorescence Spectroscopy". En kort beskrivning av principen för dessa utvärderingsmetoder visas i fig. 3.

I "Virtual Impactor" kan utbyte av filter automatiseras så att den kan fungera kontinuerlig i flera månader utan tillsyn (5).

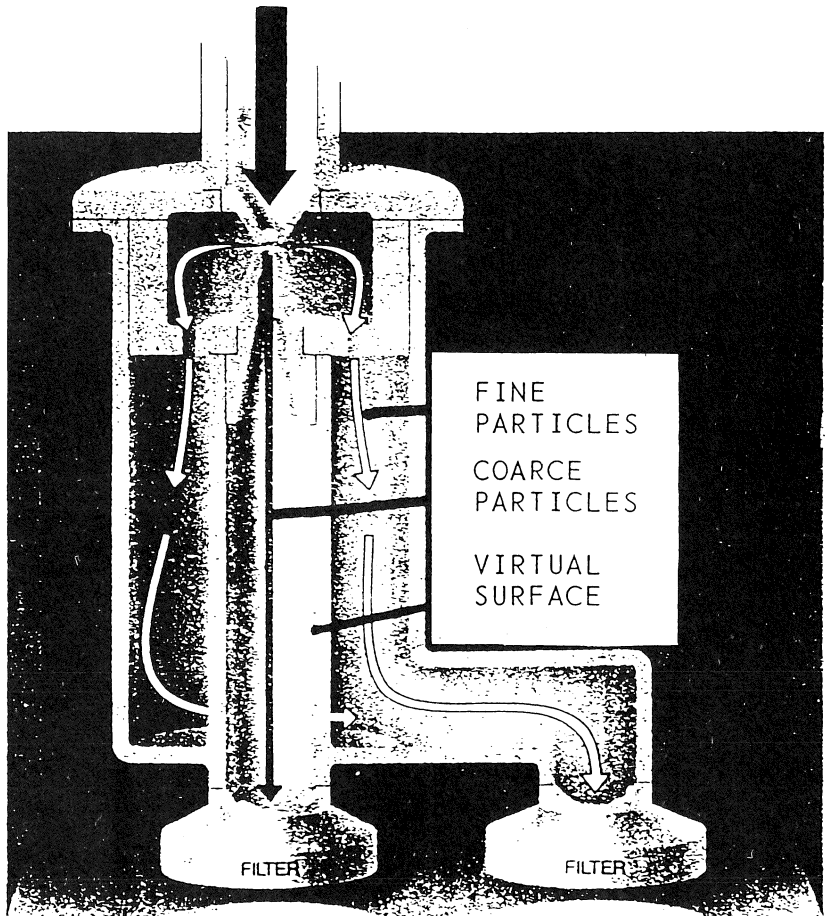


Fig. 2 Insamlingsapparat, s k Virtual Impactor, fångar in de atmosfäriska partiklarna i en luftström för att sedan separera dem i två grupper av olika storlekar. De stora partiklarna, som är relativt tunga, kan ej ändra riktning när en del av strömmen avviker åt sidan utan fortsätter rakt ner i kammaren (Virtual Surface) där de uppfångas av ett filter. Merparten av de andra mindre partiklarna strömmar åt sidan och fångas upp av ett annat filter.

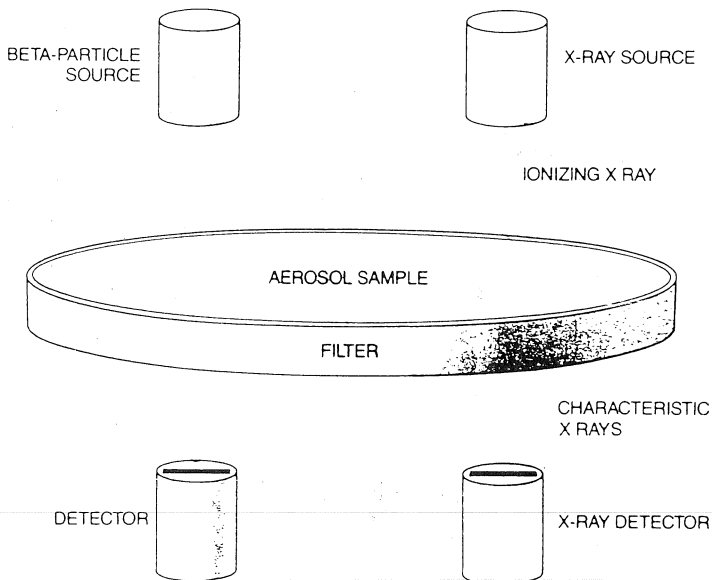


Fig. 3 Två sätt gör det möjligt att analysera partiklarna utan att flytta dem från insamlingsfiltren. För bestämning av provets massa (vänster) placeras filtret med partiklar mellan emittorn av beta-partiklar och en detektor som räknar dem. Ju högre massa desto färre beta-partiklar kan penetrera provet. Spektroskopi baserad på röntgenfluorescens (höger) kan även användas för bestämning av den kemiska sammansättningen av provet och medför att varje ämne emitterar karakteristisk strålning. Energinivåerna hos strålningen avslöjar ämnets identitet; medan strålningsintensitet bestämmer koncentrationen.

### 3. Faktorer som påverkar korrosion och annan nedbrytning av byggnader

Korrosion och annan nedbrytning av byggnadsmaterial är ofta komplicerade processer som påverkas av en rad faktorer. Dessa är i princip

- fysikaliska
- kemiska
- biologiska

Till de fysikaliska faktorerna hör relativ fuktighet, temperatur, våttid, mekanisk belastning, vindpåverkan, solbestralning mm. Ofta samverkar dessa faktorer och kan bl a leda till saltvandring och frostsprängning.

Till de kemiska parametrarna hör halten av gasformiga och partikulära föroreningar som deponeras på materialytan både från gasfasen och vid regn. Även nedsmutsning av ytan med sot och annat stoft kan medverka vid nedbrytningen av byggnadsmaterial. Sot anses bl a katalysera oxidation av svaveldioxid på t ex stenytor och på så vis effektivt accelerera nedbrytningen. Även på regnskyddade ytor av t ex anodiserat aluminium kan i smutsfilmen höga koncentrationer av föroreningar byggas upp och ge upphov till lokala korrosionsangrepp.

Vid nedbrytning av vissa byggnadsmaterial t ex sandsten och kalksten bör man utöver kemiska och fysikaliska faktorer även nämna biologiska effekter. På byggnader kan förekomma olika typer av mikroorganismer, t ex bakterier, alger och svampar. De kan medverka till nedbrytningen av stenmaterial genom att öka våttiden på ytan, genom produktion av sura ämnen, genom komplexbildning eller genom jonmobilisering. Aggressiviteten eller i vissa fall även den skyddande verkan av deras metaboliska produkter är bl a beroende av mikroorganismernas tillväxt och näringsförekomst som i sin tur bl a är beroende av halten luftföroreningar. Även om kunskapsnivån i dag inte är tillräcklig för en bedömning av den mikrobiella aktivitetens relativa betydelse jämfört med andra korrosiva faktorer bör de ägnas betydligt större uppmärksamhet framöver.

I byggnadssammanhang spelar dessutom byggnadens konstruktiva utformning en betydelsefull roll. Korrosionshastigheten kan skilja sig markant på olika positioner i byggnader beroende på bl a väderstreck, grad av regnskydd eller kombination med andra byggnadsmaterial. I det följande ges en översikt över de viktigaste parametrarna, deras förekomst, mätmetoder, transport, omvandlingsprocesser och deposition.

#### 4. Nedbrytningsparametrar

##### 4.1 Fukt och temperatur - våttid

Den atmosfäriska korrosionen, som de flesta andra nedbrytningsprocesser av byggnadsmaterial, är oftast kemiska eller elektrokemiska processer som pågår i ett relativt komplicerat system bestående av materialet, korrosions- eller nedbrytningsprodukter, fuktfilmen på ytan och atmosfären. En nödvändig förutsättning för att nedbrytningen skall kunna fortgå är närvaro av fukt på materialytan. Den atmosfäriska korrosionen kan således i praktiken betraktas som en diskontinuerlig process. Den kan beskrivas med följande ekvation (68):

$$K = \sum_{1}^n \tau_n \cdot v_k (n)$$

där

$K$  = ackumulerad korrosionseffekt  
 $\tau_n$  = våttid, dvs perioden med en fuktfilm på materialytan  
 $v_k$  = medelvärden av korrosionshastigheten under de enskilda våtperioderna

Den totala korrosionseffekten bestäms således av den sammanlagda våttiden och den kemiska sammansättningen av fuktfilmen på materialytan som tillsammans med temperaturen är avgörande för korrosionshastigheten (69,70). I det följande behandlas kortfattat de faktorer som påverkar våttiden.

#### 4.1.1 Våttid

Det finns ingen entydig definition av denna term. I praktiska sammanhang kan våttiden definieras som tiden då materialytan är täckt med en fuktfilm som möjliggör att korrosionen pågår med en hastighet som är av praktisk betydelse.

Våttiden varierar med de klimatiska förhållandena på platsen och beror på atmosfärens relativa fuktighet, längden och frekvensen av perioder med regn, dimma och dagg, temperaturen hos luft och materialyta, vindhastigheten och solskenstiden.

Den totala våttiden  $\tau_{tot}$  kan indelas i tid då ytan är täckt med ett tunt adsorberat fuktskikt,  $\tau_{ads}$ , och i tid då ytan är täckt med en påtaglig film av vatten,  $\tau_{pha}$  (från engelska phase film), t ex vid regn, dagg eller våt snö (69,70).

$$\tau_{tot} = \tau_{ads} + \tau_{pha}$$

Det finns ingen skarp gräns mellan dessa två våttidskategorier och det kan vara svårt att skilja dem i praktiken.

#### Adsorptionsfilmer

Mängden vatten som adsorberas på ytan beror på atmosfärens relativa fuktighet och på materialets och korrosionsprodukternas kemiska och fysikaliska egenskaper. Ytan kan t ex fuktas om hygroskopiska salter deponerats på ytan eller bildats som korrosionsprodukter.

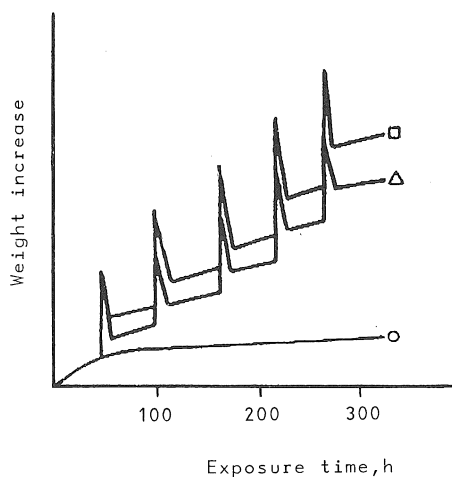
Absorption av vatten ökar starkt över en viss relativ fuktighet som brukar benämnas den kritiska relativa fuktigheten. Värdet på den kritiska relativa fuktigheten beror på materialet och på de produkter som bildats på dess yta.

Mängden vatten som förekommer på metallytor är av stor betydelse för korrosionshastigheten. Vid låga relativa fuktigheter är mängden av vatten på ytan liten och motsvarar högst ett 10-tal monolager vattenmolekyler. Vid fuktigare förhållanden ökar vattenmängden och följande värden har angetts (73):

Förhållanden	Vattenmängd, $g/m^2$
Kritisk relativ fuktighet	0,01
100 % relativ fuktighet	1
Daggfilm	10
Vid regn	100

### Fasfilmer

Fasfilmer bildas vanligtvis endera vid nederbörd - regn, dimma, blöt snö eller genom kondensation av vatten på metallytan. En orsak till kondensbildning kan vara snabba temperaturökningar i den omgivande luften under hög relativ fuktighet, vilket kan inträffa t ex på morgonen efter en kall natt. En annan orsak är den nettoutstrålning som förekommer i Sverige under större delen av året. Därvid avkyls luftskiktet närmast en yta vilket i sig eller i kombination med andra processer kan leda till kondensation av vattenånga på en yta. Det kan påpekas att vid en temperatursänkning på  $1^\circ$  sjunker relativa fuktigheten med ca 5 %. På skrovliga material som ofta förekommer i bygnadssammanhang kan vatten kondensera vid relativ fuktighet under 100 % genom s k kapillärkondensation, då vattenångans jämviktstryck är lägre än över en öppen vattenyta (72). Skillnaden i korrosionshastighet då ytan är täckt med fas- resp adsorptionsfilmer är ofta flera tiopotenser 1, vilket framgår av Fig 4 och Tab 1.



FIGUR 4. Schematiskt tidsförlopp för korrosionsangrepp på stål vid 90% relativ fuktighet med och utan periodisk vätning av ytan.

○ - ingen vätning; Δ - periodisk neddoppning som simulerar regn; □ - periodisk besprutning som simulerar daggbildning

TABELL 1. Korrosionshastighet för kolstål vid olika relativa fuktigheter samt vid vätning av metallytan.

Relativ fuktighet/ vätning	Typ av exponering/ föroreningsgrad	Korrosionshastighet, g/m <sup>2</sup> år
87%	Laboratorieexponering, ren yta	18
96%		80
100%		125
90%	Laboratorieexponering, 1 ppm SO <sub>2</sub>	90
Dagg		1750-3500
70-80%	Utomhusexponering, industriatmosfär	30
80-90%		300
90-100%		750
Regn		6100
Dagg	Laboratorieexponering, sulfatkontaminerad rost	8800-17500
Kontinuerlig vätning	Laboratorieexponering	10500
Varierande fuktighet, regnskydd	Kallförråd, Stockholm Vanadis 2 års exponering	0,8

#### Fastställande av våttid

Våttiden fastställs i praktiken endera indirekt genom mätning av temperatur och relativ fuktighet eller genom direkta mätningar med elektrokemiska celler.

Vid det indirekta förfarandet mäts temperatur och relativa fuktigheten. Våttiden definieras som den tid då relativa fuktigheten överstiger ett visst värde, vanligtvis 80, 85 eller 90 % och temperaturen samtidigt är högre än 0°C. För korrosion på metaller under utomhusförhållanden brukar ofta en relativ fuktighet av 80 % betraktas som den kritiska fuktigheten vid vars överskridande korrosionshastigheten börjar bli av praktisk betydelse.

För fastställande av våttiden från meteorologiska parametrar krävs mätningar av relativa fuktigheten eller temperaturen. Dessa kan vara kontinuerliga med automatiserad datautvärdering av våttiden, eller baserade på åtminstone 3-4 dagliga mätningar enligt internationell meteorologisk praxis. Barton (75) har även

utvecklat en empirisk formel som möjliggör beräkning av våttiden som är baserad på månadsmedelvärden av temperatur och relativ fuktighet. I den tempererade klimatzonen ger denna metod våttider som är jämförbara med våttiden (80 %, 0°C) och utgör ett intressant alternativ om kontinuerliga eller mer regelbundna klimatvärden saknas.

Då våttiden definierad som tid med  $RH > 80\%$  och  $T > 0^\circ\text{C}$  används i ekvationer som beskriver korrosionshastigheten som funktion av klimatparametrar erhålls oftast bättre korrelation än vid alternativa sätt att uttrycka våttiden (76). Detta sätt att uttrycka våttiden har även tillämpats i det av ISO TC 156/WG 4 utvecklade systemet för klassificering av atmosfärens korrosivitet, se Tab 2.

TAB 2. Klassificering av våttidskategorier enligt ISO DIS 9223 - våttiden definieras som tid med  $RH > 80\%$  vid  $\tau > 0^\circ\text{C}$  (10).

<u>Våttidskategori</u>	<u>Våttid, tim/år</u>	<u>Exempel</u>
$\tau_1$	$\tau \leq 10$	Inomhus m klimatkontroll
$\tau_2$	$10 < \tau \leq 250$	Inomhus utan klimatkontroll, ej i fuktiga klimatzoner.
$\tau_3$	$250 < \tau \leq 2500$	I torr, kall och delar av tempererad klimatzon, ventilerade kallförråd i tempererad zon.
$\tau_4$	$2500 < \tau \leq 5500$	I samtliga klimatzoner utom torr och kall, ventilerade förråd i fuktig klimatzon, ej ventilerade förråd i tempererad zon.
$\tau_5$	$5500 < \tau$	Delar av fuktig klimatzon, ej ventilerade förråd i fuktig zon.

Våttider som uppmätts som tid med  $RH > 80\%$ ,  $T > 0^\circ\text{C}$  anges i Tab 3 för några orter i Skandinavien, Tjeckoslovakien och i Kina tillsammans med årsmedelvärden för relativ fuktighet och temperatur.



TAB 3. Våttid uttryckt som tid med relativ fuktighet >80 vid temperatur >0°C samt årsmedelvärde för relativ fuktighet och temperatur.

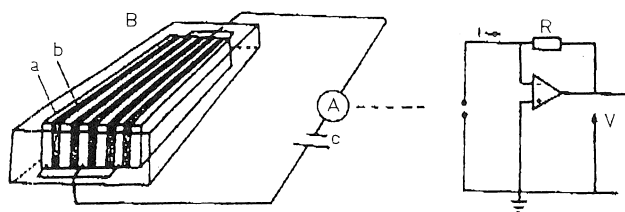
Ort	Rel fuktighet, %	Temp, °C	Våttid ( $\tau$ 80%, 0°C), tim/år
Gällivare	76	-1,2	1600
Stockholm, Vanadis	76	5,9	2900
Ryda	80	4,4	3400
Göteborg	76	6,1	3700
Bohus Malmön	77	6,3	3300
Salmisaari	75	4,8	3200
Harmaja	81	4,7	4100
Borregaard	75	6,2	2800
Birkenes	79	4,0	3500
Bergen, Veritas	79	6,2	4000
Prag, Letnany	77	8,3	2700
Kasperske Hory	79	5,9	2500
Hurbanovo	73	9,8	2700
Beijing	60	11,5	840
Qingdao	72	12,4	3200
Chengdu	83	16,4	6200
Guangzhou	80	20,4	5100

För direkt mätning av våttiden utnyttjas elektrokemiska celler (78-80) som i princip kan indelas i:

- galvaniska celler (bestående av en kombination av två olika metaller, t ex Fe/Cu eller Zn/Pt)
- elektrolytiska celler (bestående av ett elektrodsystem av samma material, t ex Fe/Fe, Cu/Cu, Zn/Zn, Au/Au med en pålagd yttre spänning.

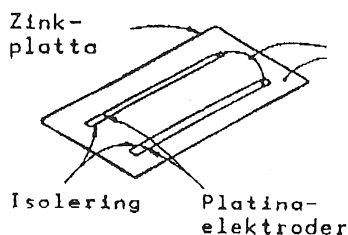
Cellerna kan konstruktionsmässigt indelas i "paketceller" och "plåtceller".

Paketcellerna består av metallameller som sinsemellan är isolerade med en plastfolie. Elektrodpaketet är ingjutet i plast och man exponerar en tvärsnittsytta. Avståndet mellan metallamellerna varierar i regel mellan 100 och 400  $\mu\text{m}$ . Cellen och mätkretsen framgår schematiskt i Fig 5. Nackdelen med denna typ av celler är dels den relativt stora massan, dels den höga tillverkningskostnaden.



FIGUR 5. Principskiss av elektrokemiskt instrument för mätning av våttid (13). A - nollresistansamperemätare (vars mätkrets syns till höger på bilden), B - elektrolytisk cell av pakettyp (a - elektroder, b - isolationsfolie), C - likspänningskälla.

Plåtcellen kan illustreras av den cell som ursprungligen utvecklades av Sereda (79), se Fig 6. Det andra elektrodsystemet, i detta fall en Pt-folie, monterades på en zinkplatta med en 100  $\mu\text{m}$  tjock dubbelhäftande tejp.

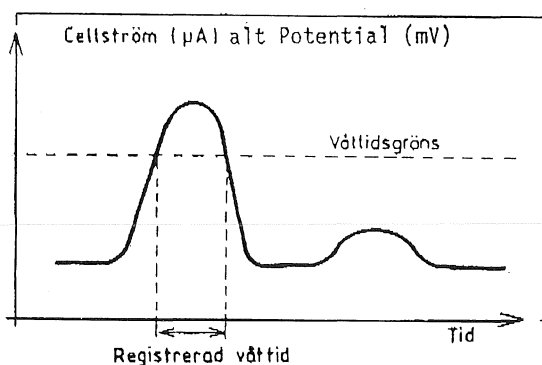


FIGUR 6. Princip för galvanisk cell av plåttyp för mätning av våttid.

Tunnsfilmceller utgör en vidareutveckling av celltekniken och består av en tunn folie som tillverkas genom kretskortsteknik. Folien kan limmas på ett underlag av t ex epoxi eller aluminiumoxid. Cellens dimensioner är ca 20x30 mm, folietjockleken ca 25  $\mu\text{m}$ . De två elektrodsystemen är utformade som fingrar som går in i

varandra med ett ca 100  $\mu\text{m}$  avstånd mellan fingerkanterna. Cellerna kan tillverkas i olika material, för våttidsmätningar har Cu/Cu-celler eller nyligen Au/Au-celler visat sig mest lämpliga. En stor fördel med tunnfilmcellerna är att de kan limmas fast vid olika ytor i t ex en byggnad. Cellen antar då i princip materialytans temperatur vilket torde vara av stor betydelse för realistiska mätningar av våttiden under praktiska förhållanden.

Det är viktigt att påpeka att även vid direkt mätning av våttiden är våttidens längd beroende av den definition av våttidsgräns som tillämpas vid mätningarna. Principen för mätning av våttid samt definitionen av våttidsgräns framgår av Fig 7 (81).



FIGUR 7. Principskiss av ström alt potential - tidsförlopp som erhålls vid våttidsmätningar. Den registrerade våttiden beror på definitionen av våttidsgränsen.

För mätning av våttiden har utvecklats olika instrument av vilka somliga finns kommersiellt tillgängliga. Instrumenten registrerar endera enbart våttiden eller kan dessutom integrera strömmen. Ett sådant instrument utvecklades i början av 70-talet vid Korrosionsinstitutet (80). Senare har tekniken vidareutvecklats vid Norsk Institutt for Luftforskning som framtagit den s k NILU-WETCORR ingegratorn med sex oberoende kanaler (82). Den pålagda DC-spänningen är endera konstant eller också skiftar polariteten automatiskt, t ex var 30:e sekund. Det senare förfarandet används för att motverka uppbyggnad av koncentrationsgradienter på elektroderna som leder till oönskade polarisationsfenomen. De senaste åren har mät- och datainsamlingsystemet utvecklats ytterligare vid SIB. Utrustningen medger mätning på 16 kanaler och kan kombineras med registrering av ytfukt och temperatur.

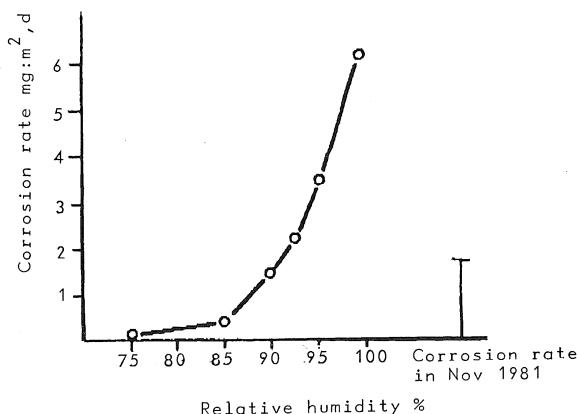
Våttider uppmätta med elektrokemiska celler är i regel kortare än värden som härrör från meteorologiska mätningar. Mätningar med kolstålceller av pakettyp exponerade fritt i atmosfären har visat

våttider i storleksordningen 1150 tim/år i Göteborg resp 800 tim/år i Stockholm och 1200 tim/år i Prag (76,83).

#### 4.1.2 Relativ fuktighet

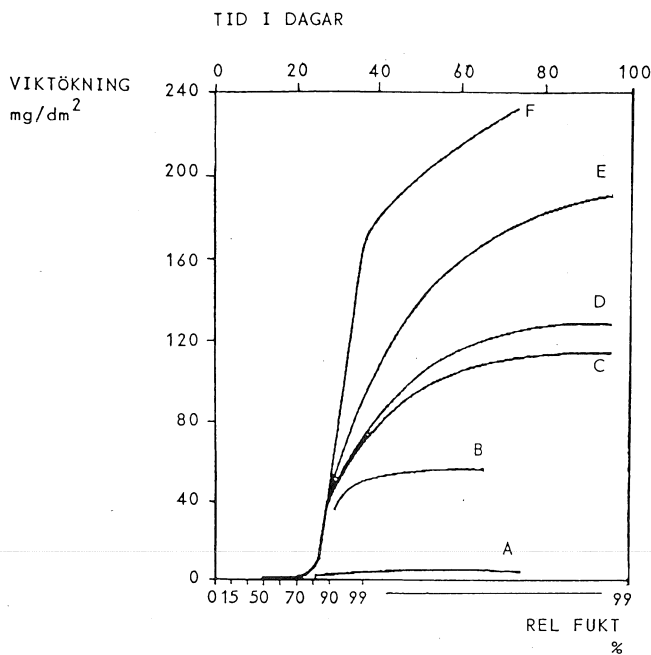
För uppkomst av såväl adsorptionsfilmer som fasfilmer är ofta en relativa fuktigheten i kombination med föroreningsituationen av avgörande betydelse.

Som redan nämnts betraktas för korrosion under utomhusförhållanden en relativ fuktighet av 80 % som den kritiska fuktigheten vid vars överskridande korrosionshastigheten börjar bli av praktisk betydelse, se Fig 8 (84).



FIGUR 8. Korrosionshastighet hos kolstål, som förexponerats 1 månad i stadsatmosfär, vid provning på laboratorium i atmosfär med olika relativa fuktighet.

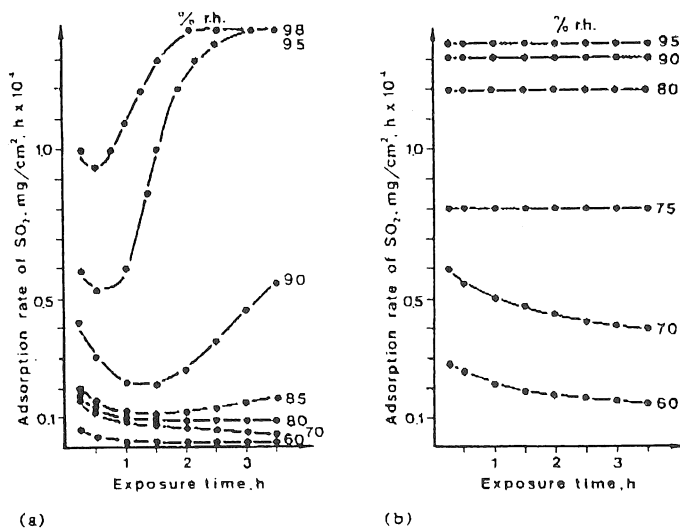
För korrosion under "milda" betingelser som gäller t ex vid inomhuslagring av stål eller elektronikutrustning anges ofta en betydligt lägre relativ fuktighet, 60 % eller ännu lägre som gränsvärde under vilket inga korrosionsangrepp av praktisk betydelse inträffar. De klassiska resultaten som publicerades redan på 30-talet av Vernon (85) kan tjäna som exempel. Av Fig 9 framgår att den kritiska fuktigheten är beroende av atmosfärens resp stålytans föroreningsgrad. På förorenade ytor resp i förorenad atmosfär uppkommer korrosionsangrepp vid lägre värden av relativ fuktighet än under rena förhållanden.



FIGUR 9. Korrosionsangrepp på polerade kolstålsprover vid kontinuerligt ökande relativ fuktighet upp till 99% under försökets gång.

A - ren luft; B -  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; C -  $\text{SO}_2$ ; D -  $\text{SO}_2$  + kvartspulver;  
E -  $\text{SO}_2$  +  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; F -  $\text{SO}_2$  + aktivt kolpulver (enl Vernon)

Den relativa fuktigheten och närvaro av korrosionsprodukter påverkar även depositions hastigheten av svaveldioxid på en metallyta. Som framgår av Fig 10 adsorberas vid 80 % relativ fuktighet eller högre praktiskt taget alla  $\text{SO}_2$ -molekyler som träffar en rostig stályta. På blanka stálytor adsorberas däremot praktiskt taget inge  $\text{SO}_2$  vid relativa fuktigheter lägre än ca 60 % (86).



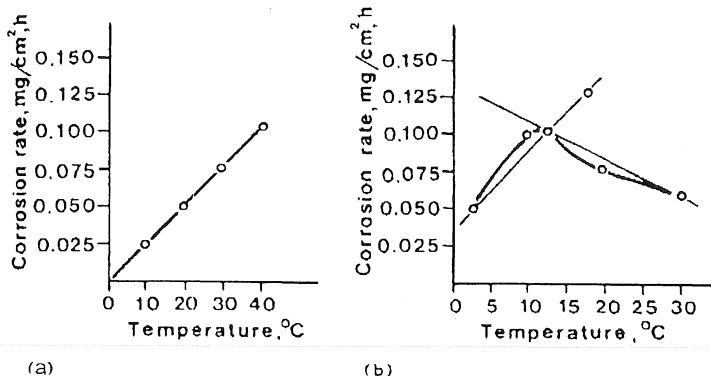
FIGUR 10. Depositionshastighet av  $\text{SO}_2$  på polerade (a) och rostiga (b) prover av kolstål som funktion av tid och relativ fuktighet i en atmosfär med 10 ppm  $\text{SO}_2$  vid  $20^\circ \text{C}$ . (enl Sydberger och Vannerberg)

För mätning och registrering av relativ fuktighet och temperatur har under lång tid använts sk termohygrografer. Den relativa fuktigheten uppmäts därvid enligt hårhygrometerprincipen. Litiumkloridgivare och kapacitansgivare är andra ofta använda mätprinciper.

#### 4.1.3 Temperatur

Temperaturen påverkar den atmosfäriska korrosionen på ett komplext sätt. Å ena sidan ökar korrosionshastigheten eftersom temperaturen ökar hastigheten för de elektrokemiska och kemiska reaktionerna samt för diffusionsprocesserna. Det medför att under konstanta fuktförhållanden, t ex i en sluten konstruktion som innehåller kondensvatten eller utomhus vid regn, ökar korrosionshastigheten med stigande temperatur. Å andra sidan leder en ökad temperatur till snabbare upptorkning av fuktfilmer och därmed till kortare våttid, vilket motverkar korrosion. Dessa båda förlopp medför att den atmosfäriska korrosionen i vissa fall uppvisar ett maximum vid en viss temperatur, Fig 11 (87). Vid temperaturen  $0^\circ \text{C}$  eller något lägre kan fuktfilmen frysa till och då är korrosionshastigheten vanligtvis försumbar. Detta kan illustreras med de låga korrosionshastigheterna i subarktiska och

arktiska områden. Även om temperaturen kan påverka korrosionen av vissa material starkt under vissa förhållanden är den sannolikt inte av avgörande betydelse vid långtidsexponering i den tempererade klimatzonen.



FIGUR 11. Temperaturens inverkan på korrosionshastigheten vid exponering av kolstål: a) vid regn och b) under upptorkning av en vattenfilm vid konstant relativ fuktighet 75%.

I byggnadssammanhang bör även nedbrytning av i synnerhet porösa material genom frostsprängning poängteras, där den kritiska vattenhalten för materialet vid samtidig frystemperatur är av betydelse.

Vid temperaturmätningar i samband med undersökningar på byggnader är det ofta även av stort intresse att mäta både lufttemperaturen och temperaturen på materialytan. För bådadera finns väl utvecklade mätsystem som medger lagring och databearbetning av resultat från ett större antal mätpunkter. Dessa dataloggrar medger lagring av resultat av både relativ fuktighet, temperatur och föröreningar som uppmäts med luftanalyser.

#### 4.2 Luftföroreningar

Atmosfärisk luftförorening definieras som närvaron av en eller flera föroreningar i vissa koncentrationer som kan åstadkomma skadliga effekter på människan, växter, djurliv eller egendom. Dessa föroreningar kan omfatta gaser som svaveldioxid, partiklar som sot och aerosoler, oorganiska substanser som fluorvätesyra, organiska som merkaptaner, oxiderande som ozon, reducerande som kväveoxider, radioaktiva som jod eller inerta som flygaska.

Luftföroreningskällor kan vara naturliga eller artificiella. Exempel på naturlig förorening är saltpartiklarna från havet, sot och gaser från aktiva vulkaner medan de artificiella omfattar gaser och stoft från energiproduktionsanläggningar, industri-, transport- primärnäringskällor. En annan klassificering av föroreningskällorna är stationära och rörliga källor. Exempel på de stationära är energianläggningar och rörliga källor. Exempel på de rörliga omfattar transportkällor.

Det är svårt att identifiera de verkliga källorna för de olika föroreningarna. Samma förorening kan komma från flera källor. En amerikansk undersökning uppskattar att 60% av luftföroreningarna kommer från biltrafiken, 14% från energiproduktionsanläggningar, 17% från fjärrvärmeanläggningar och 9% från andra källor. Fig. 12 visar den årliga emmissionen av luftföroreningarna över USA (1).

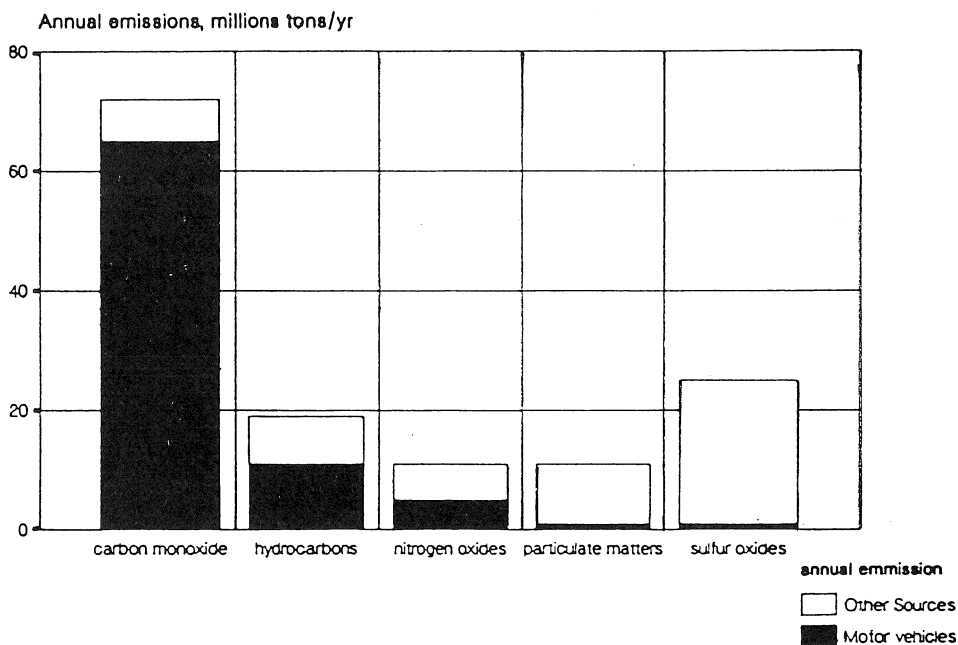


Fig. 12 Atmosfärisk luftförorening från biltrafiken och andra källor i USA

En del luftföroreningar når stratosfären. Dessa kommer från flygtrafik på höghöjd, kärnvapenexplosioner och vulkanutbrott. Vissa artificiella föroreningar kan diffundera från troposfären till stratosfären. Exempel på dessa är halogenerade hydrokarboner (freoner som  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  och  $\text{CFCl}_3$ ) och dikväveoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ) (1).

Tabellerna 4 - 8 ger en översikt över de viktigaste föroreningarna från olika källor (2).



Tabell 4. Utsläpp från kategorien "Energi"

Energibärare	Föreningarna
Kol	SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , HCl, PAH 1), sot, Hg, As, Cd, Ni Flygstoff, Nedfallande stoft
Olja	SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , PAH, sot, V, Ni, Flygstoff
Gas	NO <sub>x</sub> , Hydrokarboner
Biomassa	NO <sub>x</sub> , PAH, sot, CO, Bensen, Aldehyder, K, Flygstoff
Avfall	NO <sub>x</sub> , HCl, Org.Cl, PAH, Cd, Flygstoff

1) PAH = Polyaromatiska hydrokarboner

Tabell 5. Utsläpp från några exempel industrier

Produktion	Luftföroreningar
Utvinning av olja och gas, oljeraffinering, petrokemisk industri	SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , Org.Cl, Hydrokarboner, Aldehyder, Etylen
Fiskförädling	SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , Org.N, Luktören.
Träförädling, träindustri, grafisk industri	SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , Luktören., Lösn.medel, Flygstoft
Produktion av konstgödsel	SO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , Flygstoft
Produktion och bruk av "kemisk-tekniska" produkter, färg, plast, tvättmedel mm	SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , Org.Cl, Lösn.medel, Luktören., Aldehyder
Produktion av mineraliska produkter, cement, glas mm	SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , As, Pb, Flygstoft, Nedfallande stoft
Produktion av järn, stål och ferrolegeringar, kisel- och kalciumkarbid mm.	SO <sub>2</sub> , PAH, CO, Cr, Mn, flygstoft, nedfallande stoft
Produktion av aluminium	SO <sub>2</sub> , F, PAH, CO, flygstoft
Produktion av icke-järn metaller, Ni, Zn, Mg, etc.	Cl <sub>2</sub> , HCl, Ni, Zn, flygstoft

Tabell 6. Utsläpp från kategorien "Transport"

Transport	Luftföroreningar
På land	NO <sub>x</sub> , Klorid, Bromid, PAH, CO, Bensen, sot, Aldehyder, Pb, flygstoft, nedfallande stoft
Till sjöss	SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , PAH, Bensen, CO, Sot, Aldehyder Pb, nedfallande stoft
I luften	NO <sub>x</sub> , Sot, Nedfallande stoft
Hantering, lagring av drivmedel	Lösn.medel, Bensen

Tabell 7. Utsläpp från "primärnäringen"

	Luftföroreningar
Jordbruk	H <sub>2</sub> S, Org.S, NH <sub>3</sub> , NO <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> Cl, Myrsyra, Luktstoft, Insektsmedel, Nedfallande stoft

Tabell 8. Långväga transport från avlägsna områden

	Luftföroreningar
Luft	SO <sub>2</sub> , Sulfat, NO <sub>x</sub> , Nitrat, Org.Cl, PAH, Sot, Pb, Ni, Cu, As, Cr, Flygstoft, O <sub>3</sub> , PAN 1)
Nederbörd	Sulfat, Nitrat, Ammonium, PAH, Sot, Pb, Ni, Cu, As, Cr m fl

1) PAN = Peroxacetylnitrat

Nästan alla luftföroreningar faller ner på jordytan i form av våt eller torr deponering. Våtdeponering omfattar nedfallande föroreningar i regn och snö medan torrdeponering handlar om direkt sorption av gaser eller partiklar på materialytor. Det är viktigt att känna livslängden och deponeringshastigheten av föroreningarna för att kunna förstå deras effekter på byggnadsmaterial.

#### 4.2.1 Måttenheter

Utsläpp av luftföroreningar anges vanligen som massa per tidsenhet, t ex g/s, kg/h eller t/a. Koncentration av gaser<sub>3</sub> i luften anges på viktbasis eller volymbasis, mg/m<sup>3</sup> eller µg/m<sup>3</sup> respektive ppm eller ppb.

Koncentrationsmått på viktbasis är beroende av tryck och temperatur. Koncentrationsmått på volymbasis är däremot oberoende av tryck och temperatur. I praktiskt miljövårdsarbete används mest viktbasis. I teoretiska arbeten används ofta volymbasis. Omräkning mellan både måttbasis sker enligt formeln:

$$C = X \frac{P}{R} \frac{M}{T} = X \frac{M}{V_o} \frac{P}{P_o} \frac{T_o}{T}$$

Där: C=koncentration på viktbasis(µg/m<sup>3</sup> eller mg/m<sup>3</sup>), X=koncentration på volymbasis(ppb eller ppm), M=gasens molvikt(g/mol), P=tryck(atm), P<sub>o</sub>=standardtryck(1 atm), T<sub>o</sub>=temperatur(K), T=standardtemperatur(273 K), R=gaskonstant(0.082 l atm/mol K), V=molvolymen(22,4 l/mol).

Följande är omräkningsfaktorer för några luftföroreningar:

$$SO_2: 1 \text{ ppb} = 2.66 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$$

$$NO: 1 \text{ " " } = 1.25 \text{ " " }$$

$$NO_2: 1 \text{ " " } = 1.91 \text{ " " }$$

$$O_3: 1 \text{ " " } = 2.00 \text{ " " }$$

$$CO: 1 \text{ ppm} = 1.16 \text{ mg}/\text{m}^3$$

Koncentration av partiklar i luften anges nästan alltid på viktbasis, µg/m<sup>3</sup> eller mg/m<sup>3</sup>. Koncentration i nederbörd anges på viktbasis, µg/l eller molbasis, µmol/l eller uekv/l. Deponering av förorening definieras som en flux, dvs massa per tids- och ytenhet, t ex mg/m<sup>2</sup>a eller g/m<sup>2</sup>a. För nedfallande stoft används gärna g/m<sup>2</sup>. 30 dygn (2).

#### 4.2.2 Mätning av luftföroreningar

För att kunna få en klar bild av luftföroreningarnas förekomst och effekt krävs tillförlitliga mätmetoder för att kvantitativt kartlägga närvaron av de olika föroreningarna under olika klimatförutsättningar och miljöer. Mätmetoder har olika mätprinciper och känsligheter. De kan vara kontinuerliga eller periodiskt begränsade. Med de kontinuerliga metoderna kan mätningarna genomföras automatiskt utan tillsyn. Ofta är sådana metoder komplicerade och kräver dyrbar utrustning. Icke-kontinuerliga metoder däremot är ofta relativt billiga och används för periodisk manuell provtagning med möjlighet till halvautomatisering, både vad det gäller provtagning och analys.

Tabell 9 visar ett antal kontinuerliga mätprinciper, för några luftföroreningar, med responstid och detektionsgräns.

Pollutant	Technique	Response time	Detection limit
SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /conductivity	3 min	10 ppbv
	Flame photometric	25 sec	0.5 ppbv
	Pulsed fluorescence	2 min	0.5 ppbv
NO	Chemiluminescence with O <sub>3</sub>	1 sec	0.5 ppbv
NO <sub>2</sub>	Reduction/chemiluminescence <sup>†</sup>	1 sec	0.5 ppbv
O <sub>3</sub>	KI oxidation/electrolysis	1 min	10 ppbv
	Chemiluminescence with ethylene	3 sec	1 ppbv
	Ultraviolet spectroscopy	30 sec	3 ppbv
CO	Electrochemical	25 sec	1 ppmv
	Non-dispersive infrared	5 sec	0.5 ppmv
Hydrocarbons	Flame ionisation	0.5 sec	10 ppbv
	Non-dispersive infrared	5 sec	1 ppmv

<sup>†</sup> May also be used for NH<sub>3</sub> but reduction carried out at higher temperatures than 650 °C.

Tabell 10 visar en lista över en del icke-kontinuerliga eller halvautomatiserade mätmetoder med insamlingsperiod och detektionsgräns för vissa luftföroreningar (43).

Pollutant	Technique	Collection period	Detection limit
SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /acid-base titration	24 h	2 ppbv
SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /acid-base titration	24 h	2 ppbv
	West-Gaeke	15 min	10 ppbv
NO <sub>2</sub>	Modified diazotisation	30 min	5 ppbv
O <sub>3</sub> <sup>†</sup>	KI oxidation/spectrophotometry	30 min	10 ppbv
Peroxyacyl nitrates	<sup>‡</sup> GLC/electron capture	—	1 ppbv
CO	Methanation/flame ionisation	—	10 ppbv
Hydrocarbons	GLC/flame ionisation	<sup>†</sup>	1 ppbv

<sup>†</sup> Including total oxidants as well.

<sup>‡</sup> Samples require concentration prior to injection.

<sup>†</sup> GLC, gas-liquid chromatography.

#### 4.2.3 Svavelföreningar

Det är allmänt känt att svavelföreningar är av stor betydelse för den atmosfäriska korrosionen. Svaveldioxiden (SO<sub>2</sub>) är den viktigaste ingrediensen i dessa föroreningar. Fig. 13 visar en schematisk beskrivning av hur svavelföreningarna emitteras och deponeras i våt och torr form (19).

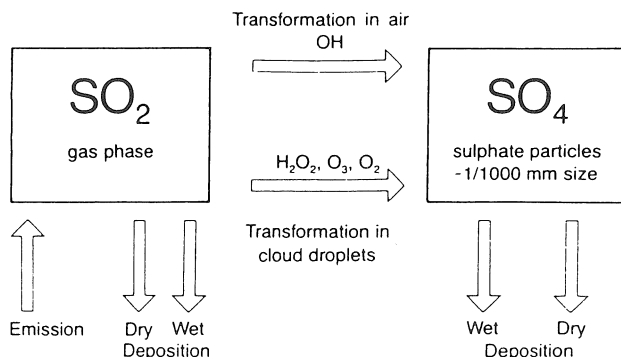


Fig. 13 Sammanfattning av svavelföreningarnas cykel i atmosfären

#### 4.2.3.1 Förekomst

SO<sub>2</sub> förekommer i betydliga mängder i industrier och de flesta stadsmiljöer. Bortsett från industrier där SO<sub>2</sub> ingår som en del i processen är den mest betydande källan förbränning av olja och kol. I de flesta tätorter finns därför en typisk säsongsvariation i SO<sub>2</sub>-koncentrationen med höga intervärden och låga sommarvärden. De lokala SO<sub>2</sub>-mängderna varierar mycket. Medelkoncentrationen över långa perioder kan därmed vara mycket lägre än värdena för kortare tidsperioder. De kraftigaste effekterna fås i närheten av stora punktkällor när vindriktningen går från källan till mät-punkten. Med många utspridda SO<sub>2</sub>-källor blir nivån jämnare men inte så hög. Följande är en översikt över aktuella nivåer av SO<sub>2</sub>:

Inom ett industriområde, upp till 20 000 µg/m<sup>3</sup>

Tätorter, industri (dygnsbasis) 1000 - 4000 µg/m<sup>3</sup>

Tätorter, energiproduktion (dygnsbasis) 200 - 300 µg/m<sup>3</sup>

Tätorter (halvårsvärden) 40 - 80 µg/m<sup>3</sup>

Lantmiljö (bakgrunds nivå) 3 - 5 µg/m<sup>3</sup>

Svaveloxider kan ha många naturliga källor. Dessa omfattar havs-sulfater, organiska svavelföreningar bildade från biologisk nedbrytning av organiska material, reducering av sulfater i syrerikt vatten, skogsbränder och vulkaner.

Följande är några svavelhaltiga föroreningar som förekommer i det sura regnet (13):

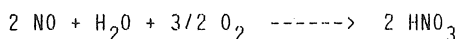
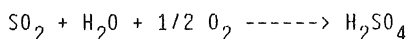
Svaveloxider SO<sub>2</sub> och SO<sub>3</sub>, Vätesulfid (H<sub>2</sub>S), Dimetylsulfid ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S eller DMS), Dimetyldisulfid ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub> eller DMDS), Karbonylsulfid (COS), Koldisulfid (CS<sub>2</sub>), Sulfater (SO<sub>2</sub>-), Svavelsyra (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Metylmercaptan (CH<sub>3</sub>SH eller MeSH)<sup>4</sup>

#### 4.2.3.2 Svavelföreningars transport och kemiska reaktioner

Det råder osäkerhet vad det gäller mekanismen för omvandling av de olika svavel- och kväveföreningarna, speciellt i våtdeponerade sura föroreningar. Reaktionsprocesserna som omfattar svaveloxiderna sker antingen i homogena gasreaktioner eller i heterogena reaktioner där vätskedroppar från moln, dimma, regn och fasta partiklar ingår. Reaktionshastigheterna för dessa processer är beroende av klimatiska förhållanden som temperatur, solstrålning, fuktighet och närvaron av oxidanter och katalysatorer. Följande är en kort beskrivning av de två nämnda reaktionstyperna:

##### (I) Homogena gasreaktioner

Oxidation av atmosfärisk  $\text{SO}_2$  i gasfas sker via friradikalmekanism. Hydroxylradikaler bildas genom fotolys av ozon och ger syraaerosoler enligt följande allmänna reaktioner:



Det är allmänt känt att det är förhållandet ozon/OH som är av mer avgörande betydelse för reaktionshastigheten än mängden av den emitterade  $\text{SO}_2$ -gasen. Oxidationshastigheten för  $\text{SO}_2$  kan variera mellan 0,5% till 5% per timme i västeuropeiska länder. Det låga värdet gäller förmodligen i relativt ren luft (11).

##### (II) Heterogena reaktioner

Det finns två mekanismer för sådana reaktioner. Den ena omfattar oxidation av  $\text{SO}_2$  i vätskefasen i atmosfären t ex i moln, dimma eller regndroppar och den andra sker genom absorption av  $\text{SO}_2$  i atmosfäriska fasta partiklar. Den senare reaktionstypen är mycket svårare att studera på grund av att den förekommer vid speciella situationer nära föroreningskällan, som t ex vid skorstenar.

Oxidation av  $\text{SO}_2$  i vätskefasen är en kedjereaktion katalyserad av metalljoner och oxidanter. Oxidationsprodukterna hydrolyseras till svavelsyra.

Reaktionen i moln och dimma är den viktigaste eftersom regndropparna har mycket kort livstid i atmosfären och relativt litet yta/volym förhållande jämfört med moln- och dimmdropparna. Närvaron av metallkatalysatorer är viktig för reaktionsprocessen. Mangan (Mn) är troligen den viktigaste metalljonen för oxidationen. Ozon och väteperoxid är de viktigaste oxidanterna. Vid låga pH-värden ( $\leq 2.0$ ) spelar ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) en viktig roll i oxidationsprocessen. Liksom i homogena gasreaktioner har de klimatiska förhållandena en viktig betydelse för dessa reaktioner. Till exempel så finns det en negativ korrelation mellan temperatur och reaktionshastigheten. Väteperoxid-oxidation sker vid dagsljus där halten av vattenånga i luften spelar en viktig roll.

#### 4.2.3.3 Svavelsyra ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

Svavelsyra är en stark syra som bildas genom reaktion av  $\text{SO}_2$  med vatten. Omvandlingen sker i atmosfären både i gasfas och i aerosolfas. Eftersom svaveloxiderna lätt löses i vatten är reaktionen i aerosolfas ofta viktigast. Svavelsyran är starkt hygroskopisk med hög kokpunkt ( $330^\circ\text{C}$ ). Den finns alltid i luften som lösning i droppform där  $\text{H}^+$  koncentrationen varierar med luftfuktighet. I förorenad fuktig luft kan man vänta en omvandling till syra från lokala källor. En väsentlig del uppehåller sig dock i atmosfären i flera dygn och transporteras därför från källan innan nedfallet av svavelsyra uppträder. Detta är orsaken till de perioder med långtransporterad kraftig sur nederbörd som uppträder över Skandinavien (2,20).

Relativt höga koncentrationer av svavelsyra har rapporterats från områden med kol- och oljekraftverk och industriella källor. I London har mätts syravärden upp till  $680 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (tim-medelvärde) 1962 (20).

#### 4.2.3.4 Ammoniumsulfat ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )

Aerosolerna ammoniumsulfat och -bisulfat är svavelsyrans atmosfäriska neutralisationsprodukter. Syran och bisulfaten är av stark syrakaraktär medan sulfaten har svag surhet. Under luftfuktighet upp till 80% finns ammoniumbisulfat som saltkristaller. Dessa kristaller kan lösas i droppform och senare omvandlas till kristaller igen om fuktighet faller under 69%. Närvaron av dessa föroreningar är beroende av svavelsyrans oxidation av ammoniak i luften. Detta påverkas av ammoniakkällor och de atmosfäriska förhållandena. Ammoniakemission är låg över vatten och skogsområden och hög över jordbruksområden (20).

#### 4.2.3.5 Vätesulfid ( $\text{H}_2\text{S}$ )

Vätesulfid är en färglös gas som är löslig i flertalet lösningsmedel exempelvis vatten och alkohol. Den bildas i syrefattig miljö i närvaron av organiska ämnen och sulfater. En stor del av den atmosfäriska vätesulfiden har naturligt ursprung. Den finns i närheten av naturliga svavelhaltiga vattenkällor och geotermiska aktiviteter. Även mänskliga aktiviteter emitterar vätesulfid till luften. Naturgaskällor kan innehålla upp till 42%  $\text{H}_2\text{S}$ . I industriella processer kan  $\text{H}_2\text{S}$  bildas när det finns kontakt mellan svavelhaltiga produkter och organiska material under hög temperatur (20,21).

Relativt höga koncentrationer av vätesulfid har mätts i närheten av vissa industrier. Till exempel uppmättes näga pappers- och massaindustri i Kalifornien upp till  $0,20 \text{ mg}/\text{m}^3$ . I en finsk ort med sulfatmassaindustri hade man årsmedelvärde av  $\text{H}_2\text{S}$  upp till  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (22).  $\text{H}_2\text{S}$  betraktas som det viktigaste giftiga ämnet inom djuruppfödningssmiljö och avfallsbehandlingsstationer.



#### 4.2.3.6 Koldisulfid (CS<sub>2</sub>)

Koldisulfid i ren form är en färglös, flyktig, antändbar vätska med söt aromatisk lukt. Den tekniska produkten är gulaktig vätska med dålig lukt. Sulfidens vanligast användning är i industriell produktion av viskosfibrer där H<sub>2</sub>S emitteras i tillverkningsprocessen.

Avgaser från viskosfabriker kan innehålla CS<sub>2</sub> mellan 20 och 240 mg/m<sup>3</sup>. Detta representerar totalemission av 15 - 40 ton CS<sub>2</sub> per dygn (23).

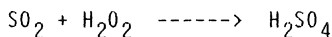
CS<sub>2</sub> kan oxideras i luften av solstrålning. Oxidationen leder till bildning av svaveldioxid, kolmonoxid och karbonylsulfid. Den senare sulfiden har speciell dålig lukt. CS<sub>2</sub> kan nå vattenkällor genom utsläpp från viskosindustrin.

#### 4.2.3.7 Mätning av svavelföreningar

Det finns två huvudprinciper för mätning av svavelföreningar. Det är koncentrations- och depositionsprinciperna. I det följande ges en kort beskrivning av två mätmetoder. Den ena utnyttjar absorption av SO<sub>2</sub> i en absorptionslösning och senare kemiskt analysera den absorberade oxiden. Enligt den andra mätprincipen används instrumentella givare som kontinuerligt detekterar SO<sub>2</sub>-halten i luften.

##### 4.2.3.7.1 Mätning av SO<sub>2</sub> med absorptionslösning

Denna metod kan användas för mätning av SO<sub>2</sub>-dygnsvärden i koncentrationer av 3-1000 µg/m<sup>3</sup> med absorptionslösning av ca 100 ml. Principen bygger på att luften passerar genom ett filter för samling av aerosolpartiklar och sedan i en bubblflaska som innehåller väteperoxidlösning för oxidering av SO<sub>2</sub>-gasen och sedan genom en fläkt och gasmätare. Fig. 14 visar en skiss för sådana utrustning (14). Det bör noteras att allt material i denna utrustning som kommer i kontakt med SO<sub>2</sub> bör vara inert mot denna gas, t ex borosilikat, glas, teflon eller polyeten. En lösning av 0,3 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i destillerat vatten med pH 4,5 används som absorptionslösning. Efter varje mätperiod analyseras absorptionslösningen för bestämning av SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> och vidare beräkning av SO<sub>2</sub> i luften enligt formeln:



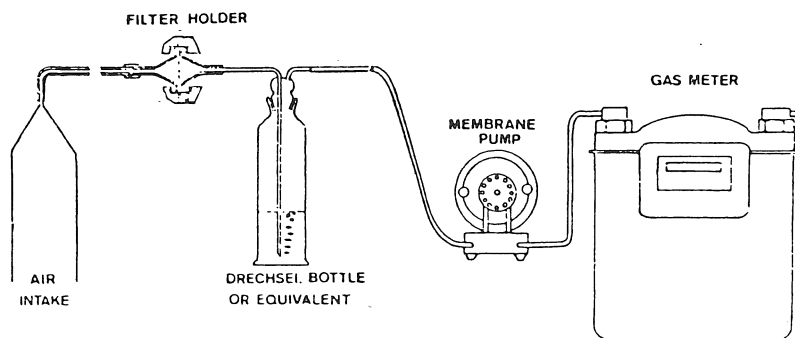


Fig. 14 Utrustning för mätning av  $\text{SO}_2$  enligt absorptionsmetoden

#### 4.2.3.7.2 $\text{SO}_2$ -mätning med differentiell optisk absorptions- spektroskopi (DOAS)

Med DOAS-systemet kan man mäta flera luftföroreningar än  $\text{SO}_2$  som kväveoxider, kolväten och ozon. Systemet bygger på ett mätinstrument bestående av en sändare, en mottagare och en vanlig persondator kopplad till mottagaren. Sändaren, en speciell typ av strålkastare, sänder ut ljus längs mätsträckan. Mottagaren samlar upp och analyserar ljuset. Mätssystemet mäter medelvärdet av föroreningshalterna mellan emittern och receptorn. Från mottagaren leds ljuset vidare genom en optisk filter till mätsystemet centralenhet, analysdatorn, som räknar ut föroreningshalterna och presenterar resultaten på bildskärmen och/eller på en skrivare.

Systemet är utrustat med modem för kommunikation via telenätet. Mätsträckan spänner mellan 100 m och 10 km. Mättiden är från 15 sekunder och uppåt för varje typ av föroreningar. En mätstation klarar analys av flera mätsträckor. DOAS-systemet har utvecklats av Opsis AB i Lund. Fig. 15 visar en skiss över DOAS-systemet.

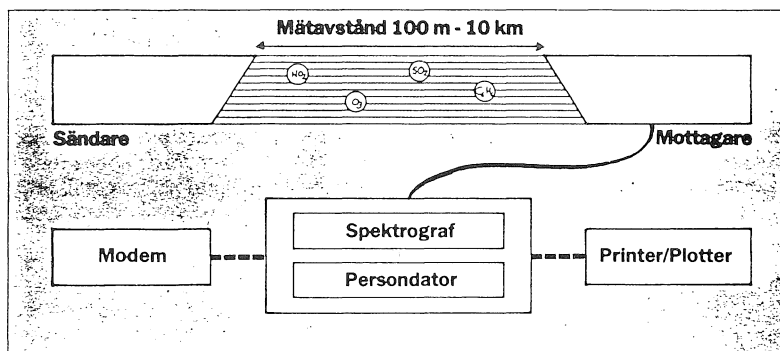


Fig. 15  $\text{SO}_2$ -mätning med differentiell optisk absorptionsspektroskopi (DOAS)

#### 4.2.3.7.3 $\text{SO}_2$ -mätning med blydioxid-metoden ( $\text{PbO}_2$ sulfation plåtes)

Atmosfärisk  $\text{SO}_2$  reagerar med blydioxidplattor varvid blyulfat bildas. Efter exponering analyseras plattorna för bestämning av sulfathalten. Från sulfatanalysen kan depositions-hastigheten av  $\text{SO}_2$  beräknas och uttryckas i  $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{dygn}$ .

$\text{PbO}_2$ -plattor exponeras horisontellt månadsvis och utsätts för normala vind- och luftförhållanden. Sulfatanalysen kan genomföras med hjälp av någon etablerad kvantitativ analysmetod t ex turbidimetrisk analys. ISO-standarden DIS 9225 (89) redovisar en detaljerad beskrivning av denna metod inklusive provtagning, utrustning, analys, kalibrering och rapportering.

#### 4.2.3.8 Klassificering av $\text{SO}_2$ -miljö

Enligt ISO-standarden DIS 9223 klassificeras svavelinnehållande föroreningar med hjälp av  $\text{SO}_2$ -koncentration eller deponerings-hastighet enligt följande.

Tabell 11. Klassificering av  $\text{SO}_2$

Kategori	Deponeringshastighet $\text{mg}/\text{m}^2/\text{dygn}$	Koncentration $\mu\text{g}/\text{m}^3$
P0	$\leq 10$	$\leq 12$
P1	$> 10-35$	$> 12-40$
P2	$> 35-80$	$> 40-90$
P3	$> 80-200$	$> 90-250$

Årsmedelvärden används enligt standarden. Korttidsmätningar kan skilja sig väsentligt från långtidsvärden (15).

#### 4.2.3.9 Svavelföreningars effekt på material

Adsorption av  $\text{SO}_2$  på metallytan beror på den relativa fuktigheten och på närvaron av korrosionsprodukter. Vid 80% RH eller högre adsorberas praktiskt taget alla  $\text{SO}_2$ -molekyler som träffar en rostig stålyta.  $\text{SO}_2$  oxideras i atmosfären eller i fuktfilmen på metallytan till  $\text{SO}_3$  som med vaten bildar svavelsyra ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Denna syra reagerar med rosten och neutraliseras delvis med påföljd att fuktfilmen endast blir svagt sur och får ett pH-värde av ca 4. På ytor som inte verkar neutraliserande, t ex lackerade ytor eller takpapp kan pH-värde bli avsevärt lägre (12).

$\text{SO}_2$  angriper en del andra material än metaller som kalkbaserad sten, puts och en del målningssystem.

Sulfater i partikelform har visat viss korrosiv effekt i laboratorieprovning men inte i fältprovning. Detta kan bero på att den förorenade luften innehåller låga koncentrationer av sulfater jämfört med oxiden och dessutom deponeras sulfaterna mycket långsammare än oxiden.

Det är svårt att mäta den korrosiva effekten av den vått deponerade svavelsyran. Dels bildar det försurade regnet en fuktig film på mottagarytan som innehåller de korrosiva jonerna  $\text{H}^+$  och  $\text{SO}_4^{2-}$  och dels tvättar regnet sulfaterna som deponerats på ytan under de torra perioderna (11). Beroende på koncentrationen angriper svavelsyran de flesta konstruktionsmetaller och kalkinnehållande material. Den blir vid upptorkning koncentrerad på alla droppkanter och får ökad effekt på dessa områden.

#### 4.2.4 Kväveföreningar

Kväveföreningar av vilka kväveoxider ( $\text{NO}_x$ ) är de viktigaste förekommer naturligt i luft orsakade av blixt, biologiska och vulkaniska aktiviteter.  $\text{NO}_x$  är samlingsbegrepp för kvävedioxid ( $\text{NO}_2$ ) och kväveoxid ( $\text{NO}$ ).

Fig. 16 visar kväveoxidernas omvandling i atmosfären.  $\text{NO}_2$  torrdeponeras betydligt långsammare än  $\text{SO}_2$ .  $\text{NO}_2$  omvandlas i atmosfären till  $\text{HNO}_3$  genom reaktion med ozon eller hydroxylradikaler.  $\text{HNO}_3$  torrdeponeras effektivt och tvättas även lätt ut av regnet.  $\text{HNO}_3$  i gasform kan omvandlas till andra föreningar som ammoniumnitrat i form av små partiklar av ca 1  $\mu\text{m}$  i diameter (19).

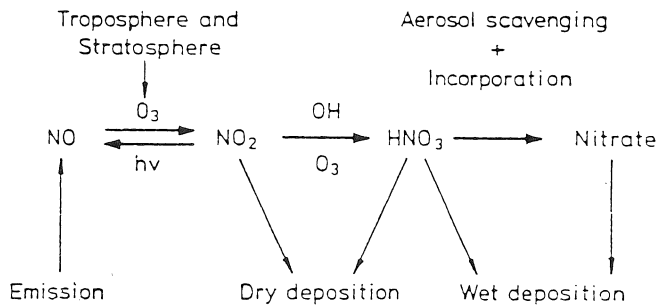


Fig. 16 Atmosfärisk cykel för kväveoxider.

#### 4.2.4.1 Förekomst

De viktigaste artificiella källorna för kväveföroreningarna är biltrafik och förbränning av olja. Biltrafikens betydelse har ökat särskilt de senaste åren.  $\text{NO}_x$  är idag vid sidan av  $\text{SO}_2$  de dominerande föroreningarna i tätorter. I tätorter och tätbebyggda områden är  $\text{NO}$ -koncentrationen något högre än  $\text{NO}_2$ .  $\text{NO}_x$  har ofta ungefär samma föroreningsnivå under hela året. Följande är aktuella nivåer för  $\text{NO}_x$ :

Tätorter längs trafikleder 1000 - 3000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Tätorter utanför trafikleder 300 - 500 " "

Utanför tätorter bestäms  $\text{NO}_x$ -nivåerna av biologiska processer. Koncentrationerna är störst på sommaren (2).

Andra kända källor för  $\text{NO}_x$  är vissa industriella processer som tillverkning av salpetersyra ( $\text{HNO}_3$ ), användning av sprängämnen och svetsprocesser. Inomhus kan rökning och oljeförbränningsaggregater emittera  $\text{NO}_x$ . I sådana fall kan halten av  $\text{NO}_x$  inomhus överstiga motsvarande värden utomhus. I en studie där gasdrivna värmeutrustningar används inomhus mättes  $\text{NO}_x$ -halten flerdygnsvärden) över 200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . En timmesvärden i köket under matlagning med gaskälla kan vara 70-1880  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (16).

Vid förbränning av bensin och eldningsolja föreligger 1-10% av kväveoxiderna som  $\text{NO}_2$ , resten som  $\text{NO}$ . Omvandling från  $\text{NO}$  till  $\text{NO}_2$  kan ske direkt med  $\text{O}_2$  eller med oxidanter som ozon. Reaktionshastigheten kan vara hög, särskilt med oxidanter.

$\text{NO}_x$  och deras oxidationsprodukter är viktiga källor för den sura deponeringen från atmosfären. Båda kvävesyrorna ( $\text{HNO}_3$  och  $\text{HNO}_2$ ) kan bildas genom oxidation av  $\text{NO}$ . Dessutom leder  $\text{NO}_x$ -emissionen effektivt till bildning av de starka oxidanterna väteperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) och ozon ( $\text{O}_3$ ).

Tabell 12 visar de viktigaste kväveföreningarna som kan förekomma i luftföroreningar.

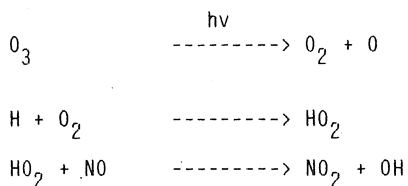
Species	Chemical Symbol	Chemical Structure
Nitric Oxide	NO	
Nitrogen Dioxide	NO <sub>2</sub>	
Ammonia	NH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$
Nitrogen Trioxide	NO <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{NO} \\   \\ \text{O} \end{array}$
Dinitrogen Pentoxide	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ \text{NON} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$
Nitric Acid	HNO <sub>3</sub> (HONO <sub>2</sub> )	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ \text{NOH} \\   \\ \text{O} \end{array}$
Nitrous Acid	HNO <sub>2</sub> (HONO)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ \text{N} \quad \text{H} \\   \\ \text{O} \end{array}$
Peroxyacetylnitrate (PAN)	CH <sub>3</sub> COON	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\    \quad   \\ \text{CH}_3\text{COON} \\   \\ \text{O} \end{array}$
Methyl Nitrite	MeNO <sub>2</sub> (RONO)	$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{CH}_3\text{ONO} \end{array}$
Methyl Nitrate	MeNO <sub>3</sub> (RONO <sub>2</sub> )	$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{CH}_3\text{ON} \\   \\ \text{O} \end{array}$
Peroxynitric Acid	HO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (PNA)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ \text{HOON} \\   \\ \text{O} \end{array}$
Peroxyalkylnitrates	RO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (PALN)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ \text{CH}_2\text{OON} \\   \\ \text{O} \end{array}$
Ammonium Nitrate	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	

#### 4.2.4.2 Kväveföreningars transport och kemiska reaktioner

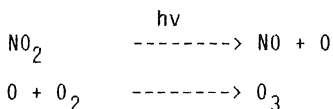
Kväveoxider emitteras i atmosfären i regel som NO. NO oxideras till NO<sub>2</sub> och vidare till HNO<sub>3</sub> och möjligen nitrataerosoler (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Dessa deponeras som nitratjoner. Mekanismen för dessa omvandlingar är mycket komplicerad och beroende av andra föroreningar och komponenter i atmosfären.

Följande är några av de kända reaktionerna:

NO-oxidationen till NO<sub>2</sub> katalyseras av ozon som framgår av den följande allmänna mekanismen:

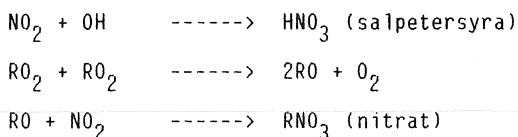


Kvävedioxiden ( $\text{NO}_2$ ) absorberar energi i atmosfären och ger kväveoxid ( $\text{NO}$ ) och atomärt syre. Det senare syret reagerar med molekylärt syre och ger ozon enligt följande:



Närvaron av hydrokarboner i luften katalyserar bildning av atomärt syre och ozon (11).

Deponering av sura kväveföreningar i gasform sker som salpetersyra ( $\text{HNO}_3$ ) och peroxyacetylnitrat (PAN) samt ammoniak och ozon. Nitrat deponeras som fasta partiklar. Deponeringshastigheten är beroende av partikelns storlek. Följande är en trolig mekanism för syra- och nitratdeponering (17).



Liksom för svavelföreningar beror deponeringshastigheten på kväveföreningstyp, klimatiska förhållanden och mottagarytan. I gasdeponeringsfallet beräknas  $\text{SO}_2$ -deponering variera från 0,1 cm/sek till 2 cm/sek, medan för  $\text{NO}_2$  det är 0,01 cm/sek till 0,8 cm/sek.

#### 4.2.4.3 Salpetersyra ( $\text{HNO}_3$ )

Omvandling av kväveoxider till salpetersyra sker bl a i atmosfären. Även om kväveoxider finns i stora mängder i atmosfären och flera reaktionsmekanismer för omvandling till syra är kända, så är kunskapen begränsad om mängden salpetersyra som bildas i tätbebyggda områden. Kvantitativa uppgifter om  $\text{HNO}_3$ -koncentrationer i atmosfären är mycket sparsamma. En holländsk sammanställning (90) av mätvärden från olika stationer visar ett medelvärde av  $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$   $\text{NO}_3$  i form av  $\text{HNO}_3$ . Koncentrationen är av episodkaraktär med förhöjda värden särskilt sommartid under perioder med höga halter av luftföroreningar. Salpetersyra deponeras effektivt både genom torr- och våtdeposition. Depositionshastigheten vid torredeponering är så hög som ca 3,5 cm/sek och vid regn tvättas  $\text{HNO}_3$  ut mycket snabbt.

$\text{HNO}_3$  används i många viktiga industriprocesser som t ex vid framställning av konstgödsel och sprängämnen och även till betning av metaller och lösning av vissa mineraler.  $\text{HNO}_3$  är mycket flyktig och löses lätt i vatten. Utsläpp till närmiljön runt stora och små industrier uppträder därför lätt.

Under senare år har man fått en mer nyanserad bild av syrans effekt på material- och skogsskador och intresset för att kartlägga förhållandena har ökat. I den utsträckning som  $\text{HNO}_3$  bildas på ytan är den en stark oxiderande syra som angriper både metaller och organiska material som olika träslag och plaster (2).

#### 4.2.4.4 Ammoniak ( $\text{NH}_3$ )

Industriellt är ammoniak ett föroreningsproblem vid konstgödseproduktion och även inom fiskindustrin. I övrigt förekommer ammoniak i större mängder inom lantbruket. Lokalt kan mängderna bli relativt höga. Följande är aktuella koncentrationer:

Produktion av konstgödsel	50 - 100	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
I lantbruksbyggnader med djur	60 - 70	" "
Inom pappers- och massaindustrin	20 - 30	" "
Bakgrundsvärden	1 - 2	" "

Ammoniak är speciellt känt för att ge spänningskorrosion på en del mässingslegeringar.

#### 4.2.4.5 Peroxyacetylnitrat (PAN)

PAN är en av viktiga atmosfäriska fotokemiska oxidanter som omfattar ozon,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  och vissa aldehyder. PAN-koncentration i luften varierar på liknande sätt som ozon. Förhållandet  $\text{PAN}/\text{O}_3$  varierar från 2% till 20% (dygnsvärden), maxvärden för PAN är  $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i USA och  $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i Nederländerna (24).

Jämfört med ozon har PAN högre vattenlöslighet, lägre reaktivitet och mindre giftighet. PAN bildas av solstrålningseffekt på kväveoxid.

#### 4.2.4.6 Mätning av kväveföreningar

Kväveföreningar i atmosfären mäts antingen enligt koncentrationsprincipen eller depositionsprincipen. Följande är kort beskrivning av två metoder för mätning av kväveoxider genom absorption av luften i en absorptionslösning eller diffusionsrör. En tredje metod detekterar  $\text{NO}_x$  med kemiluminescenstekniken.

##### 4.2.4.6.1 Mätning av $\text{NO}_2$ med absorptionslösning

Enligt absorptionsmetoden (TGS-ANSA) mäts  $\text{NO}_2$ -dygnskoncentration i luft inom intervallet  $1-50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , luftmängd  $1,44 \text{ m}^3$  och absorptionslösningens volym ca 60 ml.



Enligt mätprincipen passerar den förorenade luften genom en bubbelflaska som innehåller en absorptionslösning av trietanolamin, 0-metoxyfenol och natrium metabisulfit. Koncentration av nitritjoner som bildas under provtagningen analyseras spektrofotometrisk vid 550 nm, genom reaktion av nitrit med sulfanilamid och ammoniums salt med 8-anilino-1-naftalensulfonsyra. Beroende på att absorptionen av  $\text{NO}_2$  och omvandling till nitrit inte är fullständig bestäms  $\text{NO}_2$ -koncentrationen genom kalibreringsdiagram. Diagrammet fås genom användning av gasstandard. I praktiken används en lösning av natriumnitrit för kalibrering. En korrelationsfaktor för det aktuella luftflödet och mätutrustningen beräknas från kalibreringen. Fig. 17 visar en skiss över mätutrustning för absorptionsmetoden.

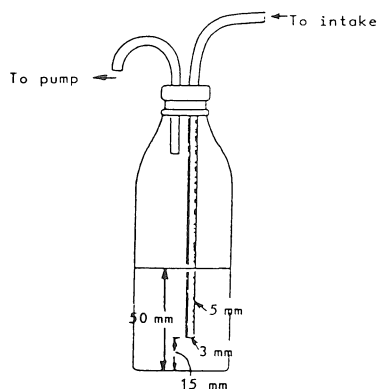
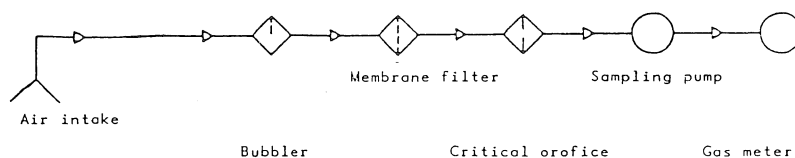


Fig. 17 Utrustning för provtagning av  $\text{NO}_2$  enligt absorptionsmetoden

#### 4.2.4.6.2 Mätning av $\text{NO}_2$ med passiv provtagning

Enligt denna metod utnyttjar man passiv provtagning med enkla provrör av akryltyp som innehåller trietanolamin som absorbent. Den absorberade mängden  $\text{NO}_2$  analyseras efter exponeringen spektrofotometriskt enligt Saltzmans reaktion (48). Atkins et al (49) rapporterade att mätnoggrannheten för denna metod varierar vanligen mellan 5% till 8% utom vid mycket låga  $\text{NO}_2$ -koncentrationer. Fig. 18 visar en skiss över diffusionsrör som används för passiv provtagning av  $\text{NO}_2$ .

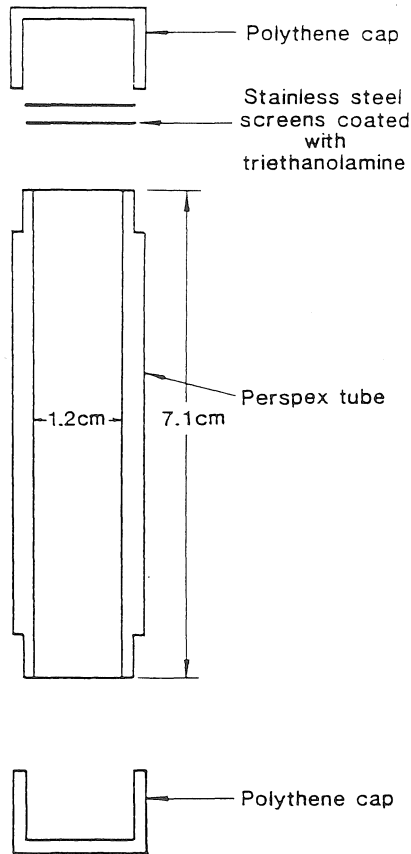
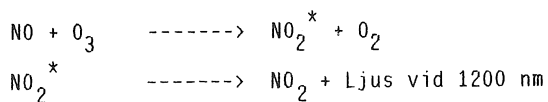


Fig. 18 Diffusionsrör för mätning av  $\text{NO}_2$  genom passiv provtagning

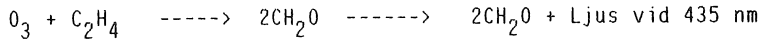
#### 4.2.4.6.3 Mätning av $\text{NO}_x$ enligt kemiluminescens-metoden

Kemiluminescens-metoden är en kontinuerlig metod för mätning av kväveoxider och ozon. Mätprincipen bygger på bildning av exciterad kvävedioxid ( $\text{NO}_2^*$ ) genom reaktion mellan kväveoxid ( $\text{NO}$ ) och ozon. Exciterad  $\text{NO}_2^*$  emitterar ljus vid 1200 nm och omvandlas till icke-exciterad  $\text{NO}_2$  enligt följande reaktioner:

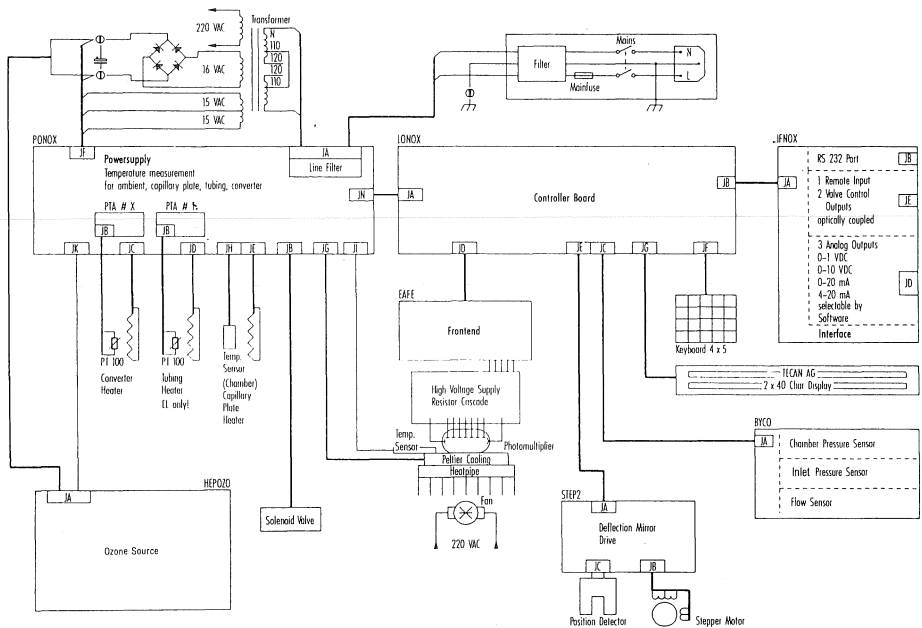


Före mätningen reduceras  $\text{NO}_2$  till  $\text{NO}$  genom uppvärmning vid  $650^\circ\text{C}$ .

Ozon reagerar med kolväten som eten och bildar ljusemitterande fria radikaler som sönderfaller och ger formaldehyd och ljus vid  $435\text{ nm}$  som inte stör ljussignaler från reaktionen mellan kväveoxiden och ozon. Följande reaktion visar principen:



Exempel på mätutrustning enligt denna metod är "CLD 770 AL ppt". Mätintervallet för denna version är 0,005 till 500 ppb. Fig. 19 visar ett schema för mätprincipen.



Schematic CLD 770 AL

Fig. 19 Mätning av  $\text{NO}_x$  enligt kemiluminescens-metoden

#### 4.2.4.7 Kväveföreningars effekt på material

Kväveoxider har sur karaktär och angriper en del material som zink, kalksten och puts, vilket visats vid laboratorieförsök.  $\text{NO}_x$  angriper även en del organiska material som plaster och trävirke. I kombination med andra gaser som  $\text{SO}_2$  ökar korrosiviteten starkt på metaller som koppar, nickel och elektriska kontakter samt på kalkhaltiga stenmaterial (2).

Det bör dock påpekas att det i dag finns få fältundersökningar om effekten av kväveföroreningar på atmosfärisk korrosion.

Japanska fältundersökningar visade ingen allvarlig effekt av  $\text{NO}_x$  på korrosionshastigheten hos kolstål (51).

Oxidation av kväveoxid (NO) i luften till den aktiva dioxiden ( $\text{NO}_2$ ) ökar korrosiviteten mot flera polymera material. Till exempel är polystyren speciellt känslig för  $\text{NO}_2$ -angrepp. Detta gäller även för en del polyamider (57).

#### 4.2.5 Klorföroreningar

##### 4.2.5.1 Förekomst

Klorföroreningar förekommer i luften speciellt vid vissa industrier. Dessa föroreningar omfattar klorgas, saltsyra, kloroxider och klorider. Klorgas och klorider finns i närheten av blekeri-industrig. Bakgrundsvärdena är i övrigt mycket låga, mindre än  $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , och kan nära ett blekeri öka till över  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (2). Klor är stark oxiderande och reagerar därför med de flesta metaller och polymera material som plaster och gummi. Följande är kort beskrivning av andra viktiga klorföroreningar

##### 4.2.5.2 Saltsyra (HCl)

Saltsyra är en av de viktigaste syrorna i industriella processer. Den används vid metallframställning, plastindustri, fotografi och grafisk industri.

HCl är lättflyktig och lös i vatten. Den finns i närmiljön runt flera industrier. Många förbränningsprocesser ger upphov till saltsyra som restprodukt. Förbränning av kol och ved är sedan länge kända som källor för saltsyrabildning. Under senare år har mycket av intresset varit fokuserat på avfallsförbränning. Sådan förbränning kan resultera i betydande mängder saltsyra. Ursprunget till saltsyra i avfall är både plastmaterial och koksalt från hushållsavfall.

Antagna utsläppsmängder från avfallsförbränning:  $800-1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Avfallsförbränning med gasrening: 10-200 " "

Saltsyra är speciellt aggressiv för konstruktionsmetaller som stål, zink och aluminium och andra material som betong, puts och kalkhaltig sten (2).

#### 4.2.5.3 Klorider

Klorider är de dominerande salterna i atmosfären. Vid sidan av naturlig tillförsel från havet kommer de största bidragen från saltning av vintervägar med natriumklorid och saltning på grusvägar på sommaren med kalciumklorid.

Klorider är i stort sett hygroskopiska salter och vissa är i praktiken ständigt fuktiga (2). Aktuella gränser för kloriders hygroskopi är:

Zinkklorid	ca 10% RH
Kalciumklorid	ca 32% RH
Järnklorid	ca 29% RH
Natriumklorid	ca 76% RH

Aktuella mängder av klorider är:

50 meter från kusten	400 - 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
1 km från kusten	100 - 200 " "
Längs trafikleder vintertid	50 - 400 " "

Enligt ISO-standarden DIS 9223 klassificeras på följande sätt förorening genom luftburet salt som depositions hastighet av klorid uppmätt med den s k wetcandlemetoden:

Kategori	Depositionshastighet av klorid, $\text{mg}/\text{m}^2/\text{dygn}$
-----	-----
S <sub>0</sub>	<3
S <sub>1</sub>	>3 - 60
S <sub>2</sub>	>60 - 300
S <sub>3</sub>	>300 - 1500

#### 4.2.5.4 Klorföreningars effekt på material

Klorföreningar är starkt oxiderande och reagerar med de flesta metaller och polymera material som plaster och gummi. Klorider spelar en viktig roll i accelerering av korrosionen hos kolstål. Detta är begränsat till marinatmosfär och till i viss mån industriatmosfär där kolförbränning föreligger. Korrelationen mellan kloriddeponering och korrosionshastighet hos kolstål har redovisat i flera undersökningar (52,53).

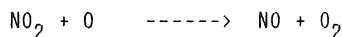
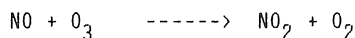
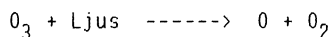
Kloridjoner deponerade på aluminiumoxidytor kan reagera med oxiden och bilda olika vattenlösliga salter. Detta leder troligen till minskning av oxidytans motstånd mot migrering av aluminiumjoner ( $Al^{3+}$ ) till ytan. Närvaron av kloridjoner kan initiera punktkorrosion på aluminiumytan (54).

#### 4.2.6 Ozon ( $O_3$ )

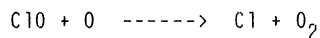
Ozon är en av de viktigaste oxiderande medel. I troposfären bildas ozon indirekt genom påverkan av solstrålning på  $NO_2$ . Ozon förekommer i atmosfären i relativt höga koncentrationer vid höga altituder ( $> 20$  km över jordytan);  $5 \times 10^{12}$  molekylar/cm<sup>3</sup>, dvs mer än 1000 gånger koncentrationer på jordytan.

Närvaron av hydroxylradikaler och flyktiga organiska föreningar i atmosfären ökar ozonbildning i naturen. Koncentrationen kan komma upp till  $1$  mg/m<sup>3</sup> för korta perioder. Timvärdeskoncentrationer på  $200$  µg/m<sup>3</sup> har mätts i Sverige och Norge (2, 29).

Närvaron av kväveoxider i luften påskyndar minskning av ozon enligt följande reaktioner:



Den förstörande effekten på ozon från de halogenerade kolväten (CFCs) är väl känd. Exempel på dessa grupp kemikalier är  $CFCl_3$ ,  $CF_2Cl_2$  och  $CHCl_2F$ . Nedbrytning av dessa kolväten startar i stratosfären genom komplicerade reaktioner som till sist leder till bildning av klor och kloroxider. Liksom kväveföreningar påverkar dessa klorföreningar ozon enligt de allmänna reaktionerna (43).



Ozon är en mycket aktiv gas som angriper organiska molekyler som finns i flera nativa och syntetiska material. Den attackerar dubbelbindningar i kolväten och initierar kedjeklyvnings- och

tvärbindningsreaktioner. Detta sker genom bildning av peroxiradikaler som fotokemiskt kan exiteras till andra fria radikaler. Dessa kedjereaktioner som sker på materialytan leder till försämring av materialens mekaniska och estetiska egenskaper (43).

Ozon reagerar med flera polymerer som polyeten, polystyren och polybutadien med påföljande effekt att polymeren missfärgas och blir spröd. Gummimaterial, speciellt naturgummi, är extra känsliga för ozonangrepp. Speciella tillsatser så kallade antiozonenter bör användas för att skydda dessa material mot ozon.

#### 4.2.7 Polyaromatiska kolväten (PAH)

PAH är en stor grupp organiska föreningar med två eller flera benzenringar. De har låg vattenlöslighet och kan absorberas på fasta partiklar i luften. PAH fotonedbryts av UV-solstrålning och även av en del mikroorganismer.

PAH bildas genom pyrolysisprocesser speciellt förbränning av organiska material och andra naturliga processer som karbonatisering. Det finns hundratal PAH. De mest kända är benzo(a)pyren (BaP). En del heterocykliska föreningar som karbazol och akridin, kvävehaltiga som nitro-PAH. BaP-emissionen i luft i västtyskland 1981 uppskattas till 18 ton av vilka 30% från kokproduktion, 56% från koleldning, 13% från biltrafiken och mindre än 0,5% från kol- och oljekraftverk (30).

BaP-koncentrationen i USA-stadsmiljö kan komma upp till  $5 \text{ ng/m}^3$ . I några europeiska städer har  $\text{BaP}$ -halten under de senaste 15-åren minskat från 100 till  $10 \text{ ng/m}^3$ . Detta beror på utveckling och förbättring av uppvärmningssystem. Andra PAH-föreningar har rapporterats i industriella områden, t.ex. naftalin  $70\text{--}350 \text{ ng/1000 m}^3$ , anthracen  $10\text{--}140 \text{ ng/1000 m}^3$  och difenylantracen  $50\text{--}4400 \text{ ng/1000 m}^3$  (31).

PAH kan accelerera fotonedbrytning av en del polymerer som polyolefiner, polystyren, PVC, polyakrylater och polyvinylacetat. Det har visats att anthracenhaltiga PAH katalysera fotooxidativ nedbrytning av polydiener som ingår i gummimaterial (32).

#### 4.2.8 Formaldehyd (HCHO)

Formaldehyd är den vanligaste aldehyden i miljön. Vid rumstemperatur är den färglös gas med speciell lukt. HCHO är vattenlöslig och används antingen som lösning eller i polymeriserad form.

I naturlig miljö förekommer HCHO som mellanprodukt i metacykel med låga bakgrundskoncentrationer. Artificiella källor för HCHO är direkt emission från dess produktion och användning och från oxidering av hydrokarboner i stationära och mobila källor. Vanliga formaldehydhaltiga produkter är lim, plaster, isoleringsmaterial och träskivor som spånskivor och plywood. Formaldehyd kan även förekomma i tobaksrök och vid uppvärmning och förbränning.

I stadsmiljö kan bakgrundsniån för HCHO komma upp till 0,01 mg/m<sup>3</sup>. Den är högre intill industriella processer och högtrafikerade område. Relativt höga koncentrationer HCHO har mätts inomhus speciellt i byggnader med träskivekonstruktioner (100-1000 µg/m<sup>3</sup>). I andra typ av byggnader kan värdena vara lägre (50-100 µg/m<sup>3</sup>). HCHO-halten i inomhusluften påverkas väsentligt av temperatur, fuktighet och ventilation (33).

#### 4.2.9 Metallföreningar

Det förekommer flertal metallföreningar i regnvatten och mark. Dessa föreningar vattenlöslighet är beroende av närvaron av organiska ämnen, lera, metallhydroxider, divalenta joner och pH-värdet. Både leramineraller och metallhydroxider förekommer i naturligt vatten som olösliga föreningar. Metallernas löslighet i våt deponering och påverkan av mikroorganismer är mycket viktig för undersökning av giftinverkan hos det naturliga vattnet. Tabell 13 visar koncentrationer av en del metaller i regnvattnet (34).

Tabell 13. Sammanfattning av analytiska resultat för vattenlöslighet hos en del metaller i regnvatten

	N	Concentration (µg-L <sup>-1</sup> )		
		Minimum	Median ± S.E.	Maximum
Zinc				
Soluble	51	7.	36. ± 5.8	3,020
Insoluble	51	0.02	1.1 ± 0.3	530
Copper				
Soluble	51	<0.4	3.09 ± 0.58	75.4
Insoluble	51	0.059	0.77 ± 0.22	48.5
Cadmium				
Soluble	51	0.04	0.150 ± 0.026	6.79
Insoluble	51	0.000	0.007 ± 0.002	6.04
Lead				
Soluble	51	0.9	9.54 ± 1.78	332.
Insoluble	51	0.286	2.49 ± 0.57	377.
Iron, Insoluble	51	3.05	88.3 ± 29.1	18,900
Aluminum, Insoluble	25	2.37	71.0 ± 25.2	2,616
Total Insoluble	51	380	3,350 ± 290	267,000
pH	49	3.61	4.43 ± 0.09	6.84

#### 4.2.10 Sot och stoft

Sot- och stoftpartiklar kan finnas i atmosfären och deponeras på olika materialytor med nedsmutsning som följd. Vanligen delas dessa partiklar in efter storleken. Partiklar av diameter > 50 µm kan falla ned relativt snabbt och brukar kallas nedfallande stoft. Svävande stoft omfattar partiklar < 50 µm. En del stoft



av denna grupp kan falla ned, särskilt partiklar  $> 10 \mu\text{m}$ . Aerosoler i luft och gaser och hydrosoler i vatten är en beteckning för partiklar  $< 1 \mu\text{m}$  (41).

Luftburna stoftpartiklar kan vara organiska eller oorganiska substanser. Man brukar sortera dem i två huvudgrupper: Stora partiklar med diameter  $> 2,5 \mu\text{m}$  och små partiklar med diameter  $< 2,5 \mu\text{m}$ . De små partiklarna inkluderar en del aerosolpartiklar, förbränningspartiklar och kondenserade organiska och metallångor. De stora partiklarna omfattar damm- och jordmaterial från vägar och industrin (20).

Aerosoler kan ge upphov till rök och dis. De agglomererar lättare än partiklar  $> 1 \mu\text{m}$ . Partiklar  $> 1 \mu\text{m}$  har låg benägenhet till att agglomerera under påverkan av elektrostatiske krafter. De sprids ej med hjälp av diffusion men faller ned av gravitationskraften (42). Det är vanligt med aerosolkoncentrationer i luft på 25 till  $250 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

#### 4.2.10.1 Förekomst av sot och stoft

Under de senaste åren har partikelinnehållet i atmosfären ökat med 4% per år. Stoft tillförs atmosfären med hjälp av naturliga förutsättningar som vind och vulkaniska aktiviteter och av mänskliga verksamheter i olika områden som energiomvandling, industri och transport.

Några officiella riktlinjer för stoftnedfall i Sverige finns inte. Följande är ett förslag till riktlinjer i Finland:

	Månadsmedelvärde
Ren luft	$0,2 \text{ g}/\text{m}^2 \times 30 \text{ dygn}$
Relativt ren luft (bra för bebyggelse)	0,2-2 " " "
Lågt förorenad (tillfredställande för bebyggelse)	2-5 " " "
Måttligt förorenad (tolerabelt för bebyggelse)	5-10 " " "
Förorenat område (icke tillfredsställande)	10-15 " " "
Kraftigt förorenat område (oacceptabelt för bebyggelse)	$> 15$ " " "

Om man tar hänsyn endast till den vattenlösliga delen är det rimligt att använda följande utvärderingsunderlag:

Mycket kraftig	>13 g/m <sup>2</sup> x30 dygn
Kraftig	8-13 " " "
Måttlig	3-8 " " "
Obetydlig	<3 " " "

De vanligaste och ur materialsynpunkt de viktigaste stofttyperna är de icke vattenlösliga. Lokalt kan stora mängder sådana stoft tillföras omgivningen från industrin, speciellt från stenbrott och industrier för bearbetning av stenmaterial samt en rad speciella industrier, exempelvis ferrosilikatverk och byggnadsmaterialindustrin. Vägtrafiken kan även vara orsaken till att mycket stoft virvlas upp och deponeras på andra ytor. De vanligaste icke vattenlösliga mineraliska stoftpartiklarna är kvarts, fältspat, diverse silikater samt karbonater. I närheten av stenbrott kan man mäta stoft på flera hundra gram per m<sup>2</sup> per 30 dygn. Redan efter några hundra meter från brottet sjunker stoftvärdet till bakgrunds nivå, dvs ca 2 g/m<sup>2</sup>x30 dygn (2).

#### 4.2.10.2 Sot och stofts effekt på material

Nedsmutsning orsakad av sot och stoft har en betydlig negativ effekt på de estetiska egenskaperna hos utvändiga material men ger även en del tekniska påverkningar som följande:

- Destruktiva effekter, speciellt när stoftet innehåller korrosiva syror.
- Hålla fuktigheten kvar på materialet och medverka till upptagning av luftföroreningar.
- Nedsättning av materialens funktioner t ex ytans ljusreflektion.
- Orsaka slitage antingen genom mekanisk påverkan över lång tid eller indirekt genom all tvättning och rengöring som följer av nedsmutsningen.

Sot är av stor betydelse i nedsmutsningssammanhang. Det kan klibba fast på ytan och ger sedan upphov till deponering av annat stoft. Byggnadsytor nära trafikerade vägar är följaktligen ofta svårt utsatta för nedsmutsning. Det kan nämnas att Norsk institut för luftforskning (NILU) anger åt medelvärdet för sotförorening varierar mellan 100 och 150 µg/m<sup>3</sup> luft baserat på dygnsbasis, medan halvårsmedelvärdet ligger i intervallet 40-60 µg/m<sup>3</sup> (2).

I vägstoft finns även asfaltmaterial. Det är emellertid lite känt i vilken grad detta bidrar till nedsmutsningsproblem.

## 5. Synergism mellan luftföroreningar och andra miljöfaktorer

Inverkan av luftföroreningarna på olika material varierar beroende på typ, koncentration och mekanismen av dessa föroreningar. När flera föroreningar verkar samtidigt eller direkt efter varandra är deras effekt mer komplicerad än när de verkar var för sig. Om två föroreningar har separata och från varandra oberoende nedbrytningsmekanismer kan deras samverkan vara lika med summan av deras individuella effekter. Detta kallas additiv-effekt. Men om samverkan är högre än de individuella effekterna på grund av interaktion mellan föroreningarna kallas detta mer än additiv-effekt eller om denna interaktion är statistiskt säker kallas det synergistisk effekt. Det händer i bland att samverkan är lägre än de individuella effekterna då kallas det mindre än additiv- eller antagonistisk effekt.

Den synergistiska effekten av  $\text{SO}_2 + \text{NO}_2$  har rapporterats i en undersökning av Johansson et al (46). Några kalkbaserade stenmaterial har exponerats för laboratorieberedd gasblandning som innehåller svavel- och kväveoxider i varierande koncentration i fuktig luft. Nedbrytningsgraden hos stenmaterialet ökade väsentligt (synergistiskt) när en kombination av de båda gaserna användes jämfört med exponering i individuella fall. Det har visat sig att  $\text{NO}_2$  katalyserar oxidationen av  $\text{SO}_2$  till slutprodukten sulfat på stenytan (46). Mer om denna undersökning senare under diskussion av inverkan av luftföroreningar på byggnadsmaterial.

## 6. Inverkan på byggnader

Inverkan av de atmosfäriska luftföroreningarna på byggnader och byggnadsmaterial är ett stort problem både för befintliga byggnader och i nybyggnation. Korrosions- och nedbrytnings-skador kan drabba metalliska produkter som järn, koppar, silver, nickel och zink och industriella produkter som färg, läder, papper, textil, gummi, stenmaterial och keramiska produkter. Dessa skador har analyserats i flera laboratorie- och fältundersökningar (44-46).

Korrosionsskadorna visar klara samband med förekomsten och koncentrationen av luftföroreningarna. För vissa material t ex stål eller zink föreligger kvantitativa samband mellan korrosionshastigheten och  $\text{SO}_2$ -halten. På senare tid har även inverkan av kväveoxider uppmärksammats. Allmänt är korrosionen ett resultat av samverkan av en rad meteorologiska och atmosfäriska miljöfaktorer i naturliga processer. Både praktiska iakttagelser och systematiska studier har visat att korrosionshastigheten ofta är större i förorenad stads- och industriatmosfär än i ren lant-atmosfär. Tabell 13 visar korrosionshastigheterna hos olika metaller i stads- och lantmiljö (47).

✓ 14

Tabell 14 Korrosionshastigheterna hos olika metaller i stads- och lantmiljö

Metal	"Rural" corrosion rate ( $\mu\text{m}$ per year)	"Urban" corrosion rate ( $\mu\text{m}$ per year)	Reference
Ingot Iron	48	173	23,24
Copper Steel	36	109	23,24
Copper Steel	-	62	BSC 1979-80
Copper Steel	-	38	BSC 1983-84
Zinc	1	10	23,24
Copper	0.2-0.6	0.9-2.2	30
Aluminium	-	2-5 (surface) 250-500 (pitting)	31
Tin	0.05	0.125-0.175	32
Magnesium	-	76	33
Nickel	0.25	1.75	34

Byggnadsmaterial bryts ned av miljön under användningstiden. Deponering av försurade föroreningar accelererar denna nedbrytning. Det är viktigt att undersöka korrelationen mellan nedbrytningshastigheten och den aktuella nivån av luftföroreningarna jämfört med motsvarande nedbrytning orsakad av naturliga miljöfaktorer (erosion, regn, frost och solstrålning).

Gamla byggnader av historisk betydelse (katedraler, kyrkor, borgar mm) som oftast byggdes av stenmaterial har uppmärksamats speciellt på senare tid vad gäller angrepp av försurade föroreningar. De byggdes under långa perioder av olika material, de har underhållits och renoverats i flera omgångar ofta med användning av andra material med ej dokumenterade kvaliteter. Det är därför särskilt svårt att utvärdera effekten av luftföroreningar på historiska byggnader.

### 6.1 Inverkan på byggnadsmaterial

De vanligaste icke-metalliska byggnadsmaterialen är mineralbaserade material, trä- och polymera material. I det följande ges en kort beskrivning av inverkan av luftföroreningarna på nedbrytning av dessa material.

### 6.1.1 Inverkan på mineralbaserade material

Atmosfäriska luftföroreningarna kan påverka kalkhaltiga stenmaterial genom omvandling av kalciumkarbonat till kalciumsulfat. Detta har uppmärksammats på olika byggnader under de senaste 150 åren. Det saknas ofta kvantitativ dokumentation av sådana skador så att en noggrann korrelation mellan underhållsperioder och skadeorsaker kan härledas under byggnadens livstid. Ofta är det kvalitativa bedömningar över tidsperioder som genomförs med hjälp av de skador som förekommer mellan underhållsperioderna. Exempel på sådana undersökningar är studier av några befintliga byggnader, bl a Sankt Pauls katedralen i London och Mechelenkatedralen i Belgien.

Ett sätt att undersöka nedbrytningshastigheten hos stenmaterial är tillämpning av fältförsök. Vid dessa exponeras prov av nya stenmaterial på olika exponeringsorter. Från sådana exponeringar kan man räkna ut nedbrytningshastigheten för olika perioder, orter och typmaterial. Yates et al (47) rapporterade några av dessa studier i tabell 15.

Tabell 15 Nedbrytningshastigheterna hos olika stenmaterial på några exponeringsorter i Storbritannien

Location	Stone Type	Decay Rate	Period	Reference
London (St. Paul's Cathedral)	Portland Limestone	220 $\mu\text{m}$ per yr (Run-off analysis)	1980-81	26
		139 $\mu\text{m}$ per yr (Direct measurement of erosion)	1980-82	26
		78 $\mu\text{m}$ per yr (Differential erosion)	1727-1982	26
London (St. Paul's Cathedral)	Baumberg Sandstone	4.0% per yr	1980-82	5
London (St. Paul's Cathedral)	Muschelkalk Limestone	3.5% per yr	1980-82	5
Garston, Herts	Portland Limestone	0.13% per yr	1955-65	7
London (Whitehall)	Portland Limestone	0.33% per yr	1955-65	7
South-East England	Portland Limestone	0.46% per yr (urban)	1981-83	28
		0.34% per yr (rural)	1981-83	28

Det har varit känt länge att  $\text{SO}_2$  bryter ned kalkbaserade stenmaterial. Inverkan av  $\text{NO}_2$  i kombination med  $\text{SO}_2$  har speciellt uppmärksammats på senare tid. I en laboratorieprovning av tre kvaliteter stenmaterial exponerades proven i en kammare med en gasblandning av  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_2 + \text{NO}_2$  eller  $\text{NO}_2$  vid 90% RH (46). Viktökning av provmaterialen kalksten, marmor och travertin har använts som mått på nedbrytningsgraden. Fig. 20 visar viktökningen på kalksten. Samma tendens observerades för de andra två stensorterna. Det framgår tydligt att alla gasvarianterna ger varierande viktökning på kalksten. Kombinationen  $\text{SO}_2 + \text{NO}_2$  leder till markant större viktökning jämfört med effekten av de individuella gaserna var för sig. Denna synergistiska effekt är ännu större för de andra stensorterna (marmor och travertin).

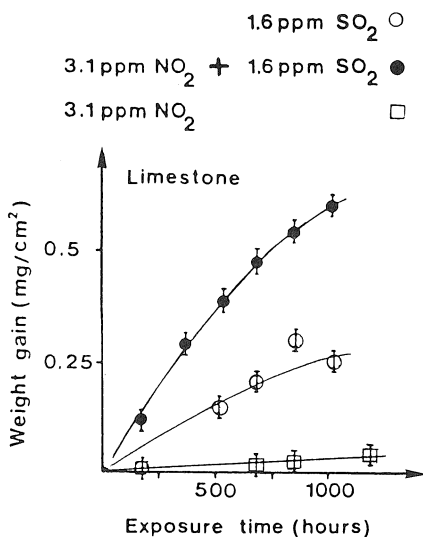


Fig. 20 Viktökning som funktion av exponeringstid för prov av polerad kalksten exponerad i luft som innehåller  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  och  $\text{SO}_2 + \text{NO}_2$  vid 22°C och 90% RH.

Analys av de exponerade proven med röntgendiffraktion visade att  $\text{SO}_2$  (1,6 ppm) leder till bildning av kalciumsulfidemihydrat ( $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ ) på stenytan med relativt små mängder kalciumsulfat ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) endast på kalksten. Efter exponering för  $\text{SO}_2 + \text{NO}_2$  bildas stora mängder sulfat och ingen sulfit på alla tre stenmaterialen. Detta visar den katalyserande effekten av  $\text{NO}_2$  på oxidationen från sulfit till sulfat på stenytan.

### 6.1.2 Inverkan på trämaterial

Hydrolytisk nedbrytning av cellulosan i trämaterial är den viktigaste åldringsmekanism som orsakas av luftföroreningarna. Denna nedbrytning kan leda till minskning av cellulösans polymerisationsgrad och till att reducerande fria ändgrupper bildas. Även hemicellulosan påverkas i denna hydrolys, där glykosidbindningar spaltas upp. Kedjeförkortningen leder till en reducerad styrka och ökad sprödhet hos trämaterialiet. Hydrolysen katalyseras av syror, sura salter eller syra-grupper i materialet och gynnas av fukt och hög temperatur. I en fiberskiva finns det risk för att hydrolysen angriper cellulosamaterialet i bindningsytorna mellan fibrerna (55).

Av luftföroreningarna är det främst  $\text{SO}_2$  som är undersökt för dess inverkan på trämaterial. Andra föroreningar som  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$  och partikulära föroreningar utsätter trämaterialiet för hydrolytisk eller oxidativ nedbrytning.

$\text{SO}_2$  i atmosfären gör materialet surare och påskyndar därmed hydrolysisreaktionen. Vid ett försök på torr träyta konstaterades att  $\text{SO}_2$  adsorberades praktiskt taget enbart i ett 0,05 mm tjockt yttskikt. Inget svavel återfanns djupare än 0,3 mm (56).

$\text{SO}_2$  kan finnas i trämaterialiet i tre former, nämligen som adsorberad gas, sulfat eller lignosulfonsyror. I fuktig miljö utomhus kan man förvänta sig att  $\text{SO}_2$  penetrerar materialet betydligt djupare i form av svavelsyra och att en anrikning och därmed försurning av materialet sker (55).

### 6.1.3 Inverkan på polymera material

Polymera material används i olika former i flera byggnadsmaterial som plaster, elaster, färger, lim, fibrer mm. Beroende på polymerens kemiska struktur och morfologin påverkas den i olika grad av luftföroreningarna. En viktig aspekt av denna påverkan är samverkan med fotokemisk nedbrytning. Flera av luftföroreningarna (svaveloxider, kväveoxider, ozon, hydrokarboner mm) kan absorbera solstrålning och exitera det vanliga luftsytret till den aktiva formen "singlettsyre" genom energiöverföring. Detta singlettsyre kan starta den foto-oxidativa nedbrytningen av de flesta nativa och syntetiska polymerer.  $\text{SO}_2$  är ett exempel på en aktiv förorening som kan exiteras i luften och vidare reagera med hydrokarboner (RH) bildande olika sulfinsyror ( $\text{RSO}_2\text{H}$ ) (57).

Den hydrolytiska nedbrytningen av vissa polymerer katalyseras av sura luftföroreningar och gynnas av fuktighet och hög temperatur. Denna nedbrytning gäller polymerer som innehåller hydrolysbära grupper som polyestrar, polyamider, polykarbonater, polyuretaner, urea- och melaminhartser och alkyder. Hydrolytiskt angrepp på polymeren kan eventuellt leda till förändring i polymerens yta vad det gäller sammansättning och uppbyggnad.

Allmänt fungerar den deponerade svavelsyran som etsningsmedel. Genom en hydrolytisk mekanism kan syran bryta ned och/eller lösa de lågmolekylära komponenterna i polymeren. Dessa nedbrutna och lösta komponenter kan migrera till polymerytan. Samtidigt kan

denna process även orsaka svällning och nedbrytning inne i polymeren.

Syraangrepp på polymerytan kan även förändra ytans karaktär från hydrofob till hydrofil vilket ökar polymerens benägenhet till smutsupptagning. För många polymerer som polyolefiner, polyestrar och alkyder har svavelsyran en stark nedbrytningseffekt vid 20 - 80°C beroende på koncentration och reaktionstider. Nedbrytningen leder till någon förkortad kedja som innebär lägre molekylvikt och sämre mekaniska egenskaper (57).

#### 6.1.4 Inverkan på metaller

Atmosfärisk korrosion av metaller påverkas av många faktorer, av vilka en är närvaron av luftföroreningar i någon form. Korrosionen sker i ett komplicerat system i vilket ingår metall, korrosionsprodukter, elektrolyt och atmosfären. Korrosionsprocessen är en elektrokemisk process som äger rum i korrosionsceller. Korrosionshastigheten bestäms av bl a elektrolytsammansättning, våttiden och temperaturen.

Effekten av luftföroreningarna på kolstål, som är det vanligaste konstruktionsmaterialet, har studerats i flera undersökningar. SO<sub>2</sub> spelar en viktig roll i stålets atmosfäriska korrosionen. SO<sub>2</sub> kan adsorberas på stålytan. Adsorptionen är beroende av luftfuktigheten. Under hög fuktighet kan all SO<sub>2</sub> adsorberas på ytan (58). Vid låga och måttliga SO<sub>2</sub>-koncentrationer (< 2,7 - 27 µg/m<sup>3</sup>) kan svavelsyra bildas genom hydrolys av SO<sub>2</sub> i vättendroppar i atmosfären. Syrabildningen katalyseras av Fe<sup>2+</sup>(aq), Mn<sup>2+</sup>(aq) och järnoxider och -hydroxider som finns på stålytan. Reaktionen är stark pH-beroende (59).

En väsentlig förbättring av korrosionshastigheten hos kolstål kan åstadkommas genom mindre tillsatser av metaller som koppar, krom, nickel, fosfor, kisel och mangan. På det sättet får man sk rosttröga stål. Tabell 16 visar jämförelse mellan kolståls och rosttröga ståls korrosionshastighet i olika atmosfärer med varierande SO<sub>2</sub>-koncentrationer (60).

Tabell 16. Korrosionshastigheten hos kolstål och rosttröga stål i olika förorenad atmosfär

SO <sub>2</sub> level (µg/m <sup>3</sup> )	Type of atmosphere	Corrosion rate (µm/year)	
		Mild steel	Weathering steel
<20	Rural	5-10	2-5
20-115	Urban	10-30	2-6
>115	Industrial	>30	>6



Zink har i atmosfären bättre korrosionshårdighet än kolstål varför den ofta används vid ytbehandling av stålprodukter. Zinkkorrosion påverkas av våttiden och närvaron av luftföroreningar som  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_x$  och  $\text{Cl}$ . Tabell 17 visar korrosionshastigheten hos zink i olika förorenade atmosfärer (61).

Tabell 17. Korrosionshastigheten hos zink i olika atmosfär

Atmosphere	Differential corrosion rate ( $\mu\text{m}/\text{year}$ )
Rural	0.2 to 2
Urban and industrial	2 to 16
Marine	0.5 to 8

Aluminium har visat intressanta egenskaper som konstruktionsmaterial för utomhusanvändning i byggnader. När en aluminiumyta exponeras i atmosfären bildas en tät amorf aluminiumoxid på metallytan. Detta oxidskiktet skyddar metallen från vidare atmosfäriska angrepp. Klorider kan även initiera punktkorrosion på metallytan (54). Tabell 18 visar korrosionshastigheten och maximalt punktangrepp hos aluminium i olika förorenade atmosfärer (62).

Tabell 18. Korrosionshastigheten vid jämn korrosion och gropfrätning hos aluminium i olika atmosfär

Atmosphere	Mean corrosion rate (from weight loss) ( $\mu\text{m}/\text{year}$ )	Max. pit depth after 20 years exposure ( $\mu\text{m}$ )
Rural	<0.1	10 to 55
Urban	1	100 to 190
Marine	0.4 to 0.6	85 to 260

## 7. Inverkan av byggnadsutformning

Utformningen av utvändiga byggnadsytor och dessas material och konstruktion har stor betydelse för hur luftföroreningar påverkar ytorna. Deponering av föroreningar på byggnadsytan är det sista av flera steg av transport och omvandlingar mellan föroreningskällan och mottagarytan. Genom våt- eller torrdeponering hamnar

de reaktiva atmosfäriska gaserna och aerosolpartiklarna på byggnadsytan. Garland och Branson (63) visade att i förorenade områden sker den direkta deponeringen av  $SO_2$ , mest som torrdeponering. På utvändiga ytor som är skyddade från direkt nederbörd, t ex liggande fönsterpost och taklistor, och som ligger i närheten av föroreningskällorna, förekommer både våt- och torrdeponering i nästan lika omfattning (64). Torrdeponering är en långsam men kontinuerlig process. Våtdeponering däremot utsätter ytorna för varierande doser av föroreningar ofta i form av svaga lösningar. Det är vanligt att nederbörd kan tvätta av tidigare torrdeponerade föroreningar. I högförorenade områden kan nederbörd gynna deponering av lösliga gaser och små partiklar på delar av byggnadsytor som ofta är nedfuktade, som t ex springor och sprickor.

Fasader av stenmaterial påverkas av föroreningar i varierande omfattning beroende på temperatur- och fuktighetsgradienter. På dagtid ökar deponeringen av föroreningarna på stenfasaden på de kallaste delarna av de exponerade ytorna. Kondensationen på stenytan ökar deponering av gaser och partiklar. I tunna fuktfilmer kan föroreningarnas koncentration på ytan bli relativt mycket hög eftersom vattenmängden i ytlösningarna är mycket liten. Fuktfilmen kan finnas kvar på ytan under långa perioder särskilt om reaktionsprodukterna är hygroskopiska. Detta gäller speciellt när ytan är skyddad från nederbörd och inte kan tvättas av.

Under våtperioder är depositionshastigheten för föroreningpartiklar och gaser betydligt högre. I vätningsprocessen kan sura lösningar tränga in i stenmaterialet i olika grad beroende på materialets porositet och lösningsmängd. Under följande torrperioder avdunstar vatten och kristaller av lösliga salter, t ex gips, bildas i stenytan. Upprepade vätnings- och torkningsperioder leder till bildning av små sprickor i stenytan. I regnskyddade lägen kan det porösa gipsskalet adsorbera sot- och stoftpartiklar från luften och växer i tjocklek. Fig. 21 visar detta fenomen (65,66).



Fig. 21 Svart beläggning under "the portico of Ca Pesaro, Venice". Sotpartiklar deponerade på regnskyddade ytor. De vita ytorna representerar de underliggande ytor som tidigare var täckta av den svarta beläggningen (ref. 66).

En fasads geometriska utformning kan omfatta många detaljer som pelare, balkar, fönsterdetaljer, taklister och -rännor, skuggade och skyddade baldakiner mm. Sådana detaljer spelar en väsentlig roll i hur fasaden klarar sig i en förorenad atmosfär. Nederbörd, försurad med koldioxid och svaveldioxid som deponeras på t ex en kalkstenfasad, löser långsamt kalkstenen och leder till att smutspartiklar tvättas av. På regnskyddade områden ackumuleras smutspartiklar och bildar med kalciumkarbonat och -sulfat en fast mörk beläggning. Detta orsakar en märkbar kontrast mellan avtvättade och icke-avtvättade områden på fasaden. Fig. 22 visar exempel på detta (66).

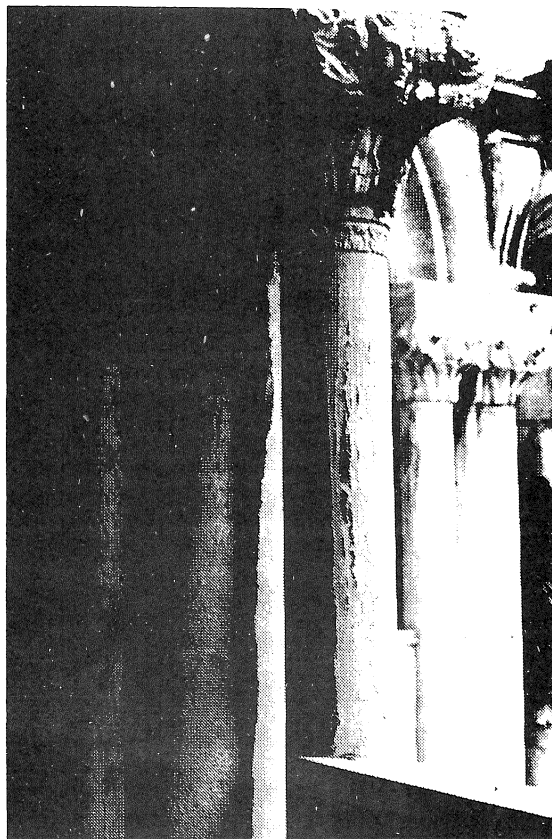


Fig. 22 Märkbar kontrast mellan avtvättade och icke-avtvättade områden på fasadytan (ref. 66).

Mängden av regn som når ytan är vanligen större på över- och sidodelar av den utsatta fasaden. I början absorberas regnvattnet av de porösa materialen på byggnadsytan, men när depositions- hastigheten överstiger absorptionshastigheten migrerar vattnet ner på fasaden. Fasadmateriäl av hög porositet blir våtare och har längre våttid jämfört med mindre porösa material. Materialets yttextur påverkar fördelning av vattenströmning på ytan. På undersidan av horisontella och liggande fasaddelar påverkas vattenadhesionen till ytan av strömningshastigheten. Fig. 23 visar exempel på detta för polerade granitytor. Vid låga strömningshastigheter flyter vattenfilmen runt kanten av undersidan till den närmaste

vertikala ytan. Vid ökade hastigheter börjar vattnet droppa från undersidan och vid höga hastigheter faller vattnet fritt från kanten (67).

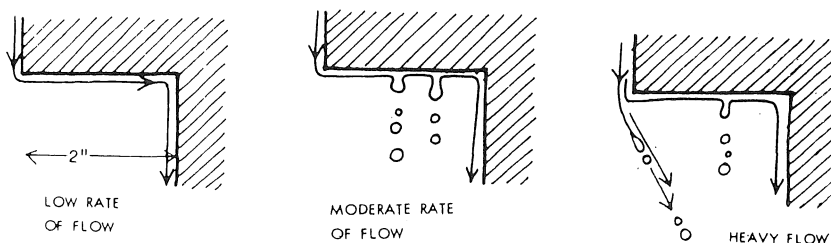


Fig. 23 Vattenströmning på en polerad granityta

På vertikala fasadytor ackumuleras smutspartiklar ganska jämnt på ytan utom på sådana delar där det kan finnas detaljer som orsakar en koncentration av vattenströmningen. Detta leder till bildning av ljusa stråk som skiljer sig från den resterande relativt mörka nedsmutsade ytan. Denna fenomen brukar kallas "white washing". På horisontella och lutande fasaddelar ackumuleras mera smutspartiklar och bildar mörkare delar, remsor, än resten av fasaden s k "dirt washing".

## 8. FoU-behov

Föreliggande rapport är en sammanställning av kunskap om klimat- och miljöfaktorer som påverkar byggnadsmaterial. Bland miljöfaktorerna fokuseras framför allt på luftföroreningar och på metoder att mäta dessa. Rapporten avser vara en teoretisk bakgrund till fortsatta FoU-projekt.

FoU-behov inom området kan uttryckas på flera olika nivåer. Vid det seminarium som genomfördes på Korrosionsinstitutet den 18 maj 1989, med ett 15-tal deltagare från industrin och forskningsinstitutioner, framfördes bl a följande allmänna mål för fortsatt forskning.

För att kunna bedöma ekonomisk livslängd behövs kunskap och metodik inom följande områden.

1. Klimat och föroreningar
2. Inverkan av byggnadsutformning
3. Materialens åldringsegenskaper
4. Metodik för att bestämma acceptabel förändring hos ett material
5. Ekonomiska kalkylmetoder
6. Kunskap om ekonomiska faktorer (pris, inflation, ränta, etc)

De forskningsfrågor som berörs i rapporten och som avses bli behandlade i fortsatta program avser framför allt de tre första punkterna, men bör även kunna bidra med kunskap till punkt 4.

Mer specifikt var seminariets uppfattning att fortsatt forskning bör fokusera på utveckling och anpassning av mätmetodik. Arbetets uppläggning bör därvid så långt möjligt syfta till att bidra med kunskap för standardisering på området.

Studier av depositionsprocesser och inverkan av byggnadsutformning framhölls som betydelsefulla områden.

Fältmätningar av torr- och våtdeposition, för klarläggande av den relativa betydelsen av de båda processerna, bör kombineras med exponering av valda typmaterial. Vid fältmätningarna bör särskilt svavel- och kväveföreningar och synergistiska effekter mellan dessa studeras.

Effekter av mikrobiell nedbrytning är ett viktigt forskningsområde för t ex färger, kalkhaltiga stenmaterial och puts.

För att täcka huvuddelen av ovanstående forskningsbehov kan forskningsprojekt läggas upp i en tvåstegsprocess enligt följande.

1. Anpassning och utveckling av mätmetodik för
  - mätning av torrdeposition på surrogatmaterial applicerade i olika former av kollektorer
  - mätning av våtdeposition i öppen och stängd nederbörds-samlare
  - mätning av föroreningar i tunna fuktfilmer som kan uppstå på olika materialytor i samband med kondensbildning
  - mätning av torrdeposition på olika aktuella materialytor i regnskyddade lägen
  - mätning av våttid med elektrokemiska celler på aktuella materialytor.

Detta projektsteg bör inkludera provmätningar på utvald byggnad i förorenad atmosfär.

2. Fältmätningar på byggnader och fältstationer med olika föroreningsgrad.

På valda positioner på byggnader exponeras tekniskt intressanta byggnadsmaterial bl a metaller med och utan oorganiska och organiska beläggningar samt sten- och putsmaterial. Mätningar av torr- och våtdepositions-hastigheter av luftföroreningar genomförs samtidigt som våttider och ytemperaturer registreras. För jämförelse genomförs motsvarande materialexponering och mätning av miljöparametrar på fältstationer.

## 9. Diskussion och sammanfattning

Vid seminariet den 18 maj 1989 rådde enighet om ämnets betydelse och angelägenhet. Forskningsbehoven som de redovisats i föregående kapitel sammanfattar diskussionerna vid seminariet.

Genomförda undersökningar av utvändiga byggnadsmaterial i Storstockholmsområdet, deras mängder och nedbrytning (88), kan utgöra

ett underlag för val av typmaterial inför exponeringar i fältundersökningar.

Vid genomförande av fältstudier, såsom skisserats i kapitel 8, bör synergism mellan nedbrytningsfaktorer och mellan mekanismer i möjligaste mån beaktas och studeras.

#### REFERENSER

1. A J Grobecker, S C Croniti and E Wendell Hewson, "Atmospheric Pollution", McGraw-Hill Yearbook of Science and Technology, 1 (695-702), 1981.
2. C Sjöström och J Henriksen (redaktörer), "Påverkan på fasadytor från yttre miljö", M:16 (21-39), Statens institut för byggnadsforskning, Gävle 1987.
3. J A Garland, K W Nickolson and R G Derwent, Environmental Meteorology (K Grefen and J Lobel, editors), Kluwer Academic Publishers, (144-160), 1988.
4. S Grosch and G Schmitt, "Environmental Meteorology", Kluwer Academic Publishers (201-216), 1988.
5. R W Shaw, "Air Pollution by Particles", Scientific American, (84-91) Aug. 1987.
6. S E Lindberg and G M Lovett, "Application of surrogate surfaces and leaf extraction methods to estimation of dry depositions", "Precipitation Scavenging Dry Deposition and Resuspension", H R Pruppacher, R G Semonin and W G N Slinn (editors), Elsevier, New York, 1983.
7. K D Hofken, F Meixner, K P Miller and D H Ehhalt, "Untersuchungen zur trockenen deposition und emission von atmosphärischem  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{HN}_3$  on natürlichen oberflächen", 2054, KFA Jülich 1986.
8. P A Cawse, "A survey of atmospheric trace elements in the UK" AERE-R7669 HMSO London (1972-1973).
9. C E Davidson, S I Lindberg, J A Schmidt, L G Cartwright and L R Landis, "Dry depositions of sulfates into surrogate surfaces", J. Geophys. Res. 90, 2123-2130, 1985.
10. D D Baldocchi, B B Hicks and P Camara, "A canopy stomatal resistance model for gaseous deposition to vegetated surfaces", Atmospheric Environment, 21, 91-101 (1987).
11. Environmental Resources Limited, "Acid Rain", A review of the phenomenon in the EEC and Europe, Graham & Trotman Limited, 113-114, 1983.
12. E Mattsson, "Elektrokemi och korrosionslära", Bulletin nr 100, Korrosionsinstitutet, Stockholm (66-67) 1987.

13. F A Record, D V Rubenick and R J Kindya, "Acid Rain, Information Book", Noyes Data Corporation, New Jersey (31-33), 1982.
14. ISO/DIS 4219, Air Quality - Determination of gaseous sulphur compound in ambient air - sampling equipment, International Standard.
15. O Anda og S Haagenrud, "Miljøpåvirkning på organiske belegg", Norsk institut for luftforskning (NILU), rapport nr OR 79/85.
16. W A Wade et al, "A study of the indoor air quality, Journal of the air pollution control association, 25, 933-939, 1975.
17. G J McRae and A G Russel, "Dry deposition of nitrogen-containing species", "Deposition Both Wet and Dry", B B Hicks, editor, Acid precipitation series vol. 4, (170-175), Butterworth Publishers, London, 1984.
18. K Nodop, "Nitrogen dioxide comparison of the TGS-ANSA and the Saltsman method at a rural site", Proc. ECE Workshop on Advancement in air pollution monitoring equipment and procedures, 2-6 june Freiburg, 1985.
19. E Eliassen, "Air pollution: dispersion, conversion, measurement programme", The Nordic Council International Conference on Air Pollution", (65-77), Stockholm, sep. 1986.
20. Air Quality Guidline for Europe, WHO Regional Publications, European Series no 23, 1987.
21. P A Steudler and P J Peterson, "Contribution of Gaseous Sulphur from Salt Marshes to the Global Sulphur Cycle", Nature, 311, 455-457 (1984).
22. A J Häkkinen et al, "Concentrations levels of sulphur dioxide and main odorous sulphur compounds in Imatra and damage to the coniferous trees of the area", Helsinki Meteorological Institute, 1985.
23. N F Izmerov (editor), "Carbon disulfide", Moscow, Centre of International Projects (GKNT), "Scientific Reviews Of Soviet Literature on Toxicity and Hazards of Chemicals no. 41, 1983.
24. United Nations Scientific Committee on the Effect of Atomic Radiation (UNSCEAR), Sources and effects of ionizing radiation, New York, United Nations, 1977.
25. Criteriadocument over acrylonitrile, The Hague, Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Publikateiereeks Lucht, No. 29, 1984.
26. A C Besemer et al, "Criteriadocument over 1,2-dikloroethaan", The Hague Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, 1984.
27. R Guicherit and F L Schulting, "The Occurrence of Organic Chemicals in the Atmosphere of the Netherlands", Science of the Total Environment, 43, 193-219, 1985.



28. Trichloroethylene, Geneva, World Health Organisation, Environmental Health Criteria No 50, 1985.
29. P Grennfelt (editor), "Ozon Proceedings of an International Workshop on the Evaluation and Assessment of the Effects of Photochemical Oxidants on Human Health, Agricultural Corps, Forestry, Materials and Visibility, Gothenburg, 29 Feb. - 2 March 1984, Document no IVL-EM 1570, Swedish Environmental Research Institute, Gothenburg, 1984.
30. E Ahland et al, "Luftverschmutzung und krebs prüfung von Schadstoffen aus verschiedenen Emissionsquellen auf ihre krebs-zeugende Wirkung (Air pollution and cancer investigation of hazardous constituents from various emission sources for their carcinogenic impact), Munchener medizinische Wochenschrift, 127: 218-221, 1985.
31. M Dong, D C Locke and E Ferrand, Anal. Chem., 48,368, 1976.
32. J F Rabek, Y J Shur and B Rånby, "Singlet Oxygen", (Eds. B Rånby and J F Rabek), Wiley, Chichester, 264, 1978.
33. N Kalinic et al, "Formaldehyde Levels in Selected indoor microenvironments. In: Berglund B et al, ed., Indoor air: Sensory and hyperreactivity reactions to sick buildings, Stockholm, Swedish Council for Building Research, vol. 3, 1984.
34. D F Gatz, B K Warner and L C Chu, "Solubility of metal ions in rainwater", "Deposition Both Wet and Dry", B B Hicks (editor), Butterworth Publishers, Boston 133-151, 1984.
35. L Friberg et al, "Cadmium in the environment, 2nd ed., Cleveland, OH, CRC Press, 1974.
36. H J M Bowen, "Environmental Chemistry of the Elements", London, Academic Press, 1979.
37. J O Nriagu, "Lead in the atmosphere", "The biogeochemistry of lead in the environment", J O Nriagu, editor, Amsterdam, Elsevier-North, Holland, Part A, 137-184, 1978.
38. H W Georgii and J Muller, Schwermetallerosole in der Grosstadtluft, Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, boden- und lufthygiene, 42, 39-50, 1974.
39. O Lindqvist et al, "Mercury in the swedish environment: Global and lokal sources", National swedish environmental protection board, Solna, 1-105, 1979.
40. E Lahmann et al, "Heavy metals: Identification of air quality and environmental problems in the European Community, Luxembourg commission of the European Community, vol. 1 and 2, 1980.
41. R Dennis, "Handbook on Aerosols", Massachusetts, 1976.
42. F G Lund, "Industrial pollution control handbook", McGraw-Hill Book Company, New York, 1971.

43. A Wellburn, "Air pollution and acid rain: The biological impact.", Longman Scientific & Technical, Essex, 1988.
44. Jordbruksdepartementet, Korrosion och inverkan av svavelföreningar på olika material, sid. 103-110. I Försurning i dag och i morgon (red. G Persson), Stockholm, 1982.
45. V Kucera, Influence of acid deposition on atmospheric corrosion of metals: A review, page 104-118. Materials Degradation Caused by Acid Rain (ed. R Baboian), ACS Symposium Series 318, American Chemical Society, Washington DC, 1986.
46. L G Johansson, O Lindqvist and R E Mangio, Corrosion of calcareous stones in humid air containing SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>. Oorg kemi, Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg, 1986.
47. T Y S Yates, A T Coote, and R N Butlin, The effect of acid deposition on buildings and building materials. Construction and Building Materials, vol. 2, 1, March 1988.
48. D H F Atkins, C Healy and J B Tarrant, "The use of simple diffusion tubes for the measurements of nitrogen dioxide levels in homes using gas and electricity for cooking", United Kingdom Atomic Energy Authority Report AERE - R9184, 1978.
49. D H F Atkins, J Sandalls, D V Law, A M Hough and K Stevenson, "The measurement of nitrogen dioxide in the outdoor environment using passive diffusion tube samplers", United Kingdom Atomic Energy Authority Report AERE R 12133, 1986.
50. F H Haynie et al, Mater. Perform., 15:48 (1976).
51. K Katoh et al, Boshoku Gijutsu, 30:337 (1981).
52. L Atteraas et al, in Proceedings of the 8th Scandinavian Corrosion Congress, Helsinki, Finland, 1978.
53. H R Ambler and A Bain, J. Appl. Chem., 5:437 (1955).
54. H Kaesche, Localized Corrosion, National Association of Corrosion Engineers, Houston, P.516, 1974.
55. E Sandström, Fiberskivors åldringsstabilitet, STFI-meddelande Serie B nr 510, 1978.
56. D J Spedding, Sorption of Sulphurdioxide by indoor surfaces, J. Appl. Chem., 20, 226-228 (1970).
57. B Rånby and J F Rabek, Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers, A Wiley-Interscience Publication, London, 1975.
58. T Sydberger and N G Wannerberg, Corros. Sci., 12:775 (1972).
59. L G Johansson and N G Wannerberg, Corros. Sci., 21:863 (1981).

60. D Knotkova et al, in Atmospheric Corrosion of Metals, ASTM STP 767 P.7, Philadelphia, 1982.
61. C J Slunder and W K Boyd, Zinc: Its corrosion resistance, Zinc institute Inc., New York, 1971.
62. E Mattsson, Tek. Tidskr., 98:767 (1968).
63. J A Garland and J R Branson, The mixing height and mass balance of  $SO_2$  in the atmosphere above Great Britain, Atmos. Environ., 10:353 (1976).
64. B B Hicks, Wet and dry surface deposition of air pollutants and their modelling. In: S M Barkin (Ed.), Conservation of Historic Stone Buildings and Monuments, Washington, February 2-4, 1981, National Academy of Sciences, Washington DC.
65. S Z Lewin and E J Rock, Chemical consideration in the cleaning of stone and masonry. In: B Badan (Ed.), Proc. 3rd Int. Congr. on the Deterioration and Preservation of Stones, Venice, October 24-27, 1979, Libreria Progretto, Padova, pp 343-368.
66. V Fassina, Environmental pollution in relation to stone decay, Durability of Building Materials, 5, 317-358 (1988).
67. G Robinson and M C Baker, Wind-driven rain and buildings. Technical Paper No. 445, Division of Building Research, National Research Council Canada, Ottawa, 1975.
68. K Barton and Z Bartonova, Werkst. Korros., 20:216 (1969).
69. E Mattsson, NACE Plenary Lecture - 1982, Mater. Perform., 21(7):9 (1982).
70. V Kucera and E Mattsson, Atmospheric Corrosion, in Corrosion Mechanisms (Ed. F Mansfield), M Decker, N York 1987.
71. I L Rozenfeld, Atmospheric Corrosion of Metals, National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1972.
72. N D Tomashov, Theory of Corrosion and Protection of Metals, Macmillan, New York, 1966.
73. K Barton, Z Bartonova and E Beranek, Werkst. Korros., 25:659 (1974).
74. R Eriksson and T Sydberger, Werkst. Korros., 31:455 (1980).
75. K Barton et al., Koroze a Ochrana Materialu 20(5):82 (1976) (in Czech).
76. J Gullman et al., Proc. 8th European Corr. Congress, Nice, Paper 36, Centre Francais de la Corrosion, Paris 1985.
77. ISO DIS 9223 Corrosion of Metals and Alloys - Classification of corrosivity of atmospheres.

78. N D Tomashov, G K Berukshtis and A A Lokotilov, *Zavod. Lab.*, 22:345 (1965).
79. P J Sereda, *ASTM Bull.*, 228:53 (1958).
80. V Kucera and E Mattsson, in *Corrosion in Natural Environments*, ASTM STP 558, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1974, p. 239.
81. B Svennerstedt, *Ytfukt på byggnadsmaterial. En studie av ytfuktens nivå och varaktighet på byggnaders fasadytor*. Statens institut för byggnadsforskning, Gävle 1989.
82. S Haagenrud, *Werkstoffe und Korros.*, 31:543 (1980).
83. V Kucera, J Gullman, in *Electrochemical Corrosion Testing*, ASTM STP 727, 238, ASTM, Baltimore 1981.
84. G Schikorr, *Werkst. Korros.*, 14:69 (1983).
85. W H J Vernon, *Trans. Faraday Soc.*, 31:1678 (1935).
86. T Sydberger & N-G Vannerberg, *Corros. Sci.*, 12:775 (1972).
87. G K Berukshtis and G B Klark, in *Corrosion of Metals and Alloys, Part 5-7*, Izd. AN SSSR, Moscow, 1965 (in Russian).
88. N Tolstoy, G Andersson, V Kucera, C Sjöström, *Utvändiga byggnadsmaterial - Mängder och nedbrytning*, Meddelande M:25, Statens institut för byggnadsforskning, Gävle, mars 1989.
89. ISO/DIS 9225, *Corrosion of Metals and Alloys - Corrosivity of Atmospheres - Methods of Measurements*.
90. W van Duijvenboden, A J Matthijsen (ed.), "Integrated document criteria nitrate", report no 758473012, Nat Trust of Public Health and Env. Protection, Bilthoven, the Netherlands, 1989.

Denna rapport hänför sig till forskningsanslag 871134-4 från Statens råd för byggnadsforskning till Korrosionsinstitutet, Stockholm.

**Art.nr: 6709114**

**Abonnemangsgrupp:**  
T. Fastighetsförvaltning  
Z. Konstruktioner och material

**Distribution:**  
Svensk Byggtjänst  
171 88 Solna

**Cirka pris: 43 kr exkl moms**

**R114: 1989**

**ISBN 91-540-5142-8**

**Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm**